Zoologischen Institute
Universität Melbourne

# ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

R. FRESENIUS

118. BAND

FÜNFTES UND SECHSTES HEFT

MIT 4 ABBILDUNGEN IM TEXT

MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN
1939

Z. anal. Chem.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"**
bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie. Arbeiten, die an anderer Stelle in deutscher Sprache veröffentlicht werden, können nicht zum Abdruck gelangen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, meist in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

***Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie***
***Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.***

Das Honorar für Originalabhandlungen beträgt je Druckbogen RM 32.—, jedoch werden nicht mehr als 1¹/₂ Druckbogen honoriert. Außerdem werden 25 Sonderabdrücke ohne Berechnung geliefert. Weitere 75 Exemplare werden, falls bei Rücksendung der 1. Korrektur bestellt, gegen eine angemessene Entschädigung geliefert. Darüber hinaus gewünschte Exemplare müssen zum Bogennettopreise berechnet werden.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt; die Zeitschrift wird daher in zwanglos erscheinenden Heften ausgegeben, deren 12 einen Band bilden. Jährlich erscheinen 3—4 Bände zum Preise von je RM 24.—, das Einzelheft kostet RM 2.40.

Anfragen, die sich auf den Bezug der Zeitschrift oder einzelner Nummern, auf Anzeigen und Zahlungen beziehen, sind zu richten an den

**Verlag der Zeitschrift für analytische Chemie, Berlin W 9, Linkstr. 22/24.**

Band 118 Heft 5 u. 6

# Inhaltsverzeichnis

## Originalabhandlungen

Seite

**Spielhaezek, H.,** Beitrag zur Bestimmung des Fluors im Kryolith nach der Methode von A. Greeff . . . . . 161

**Bitskei, J.,** Über die Volhardsche Methode und die gravimetrische Bestimmung des Chlorid-Ions . . . . . 164

**Bitskei, J.,** Über eine neue Rührmaschine (mit 1 Abbildung) . . . . 170

## Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

### III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Literatur (A. Butenandt, W. N. Haworth, F. Kögl, E. Späth und L. Zechmeister. K. Freudenberg. Y. Asahina. H. Rudy. C. R. Harington. E. L. Hirst. G. Zemplén. L. Zechmeister und G. Tóth. E. Späth und F. Kuffner. V. Grignard, G. Dupont und R. Locquin. F. Salmon-Legagneur. R. Padova. H. J. Goudet) . . . . . 171

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Gossypol (J. O. Halverson und F. H. Smith. F. H. Smith) 172

### IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Fette und Öle (J. Großfeld. W. F. Epple und B. E. Horrall. R. Dias da Silva. W. H. Curtin und K. H. Clough. Internationale Kommission zum Studium der Fettsubstanzen. H. P. Kaufmann und L. Hartweg. N. Rubinski und M. Barmitschewa. P. G. Hafner, R. H. Swinney und E. O. West. S. Knudsen und A. Sörensen. A. Bömer und B. Hagemann. M. Vitoux und C. F. Muttelet. H. Schmalfuß und Helene Schmalfuß. H. P. Kaufmann und H. Fiedler. E. Glimm, L. Kludzinski und H. Fleischhauer. A. Faure und Pallu. J. Pien. K. H. Bauer und L. Seber. D. Florentin. E. Glimm und A. Semma) (mit 1 Abbildung) 173

Vitamine (Th. Guthe und K. K. Nygaard. L. Espil und L. Genevois. H. Fiedler. P. Karrer und H. Keller. L. K. Wolff. A. T. Freses. K. P. Basu und M. C. Nath. M. Ott) (mit 1 Abbildung) . . . . . 184

Wasser (T. Tomiyama und H. Suetomi. R. A. Schrabstein. R. Danet. G. J. Sizoo und C. P. Koene. R. Kolkwitz) 187

Mehl, Teig und Teigwaren (R. A. Bottomley. M. J. Blish und R. M. Sandstedt. R. Marinelli. A. Caló und F. Muntoni.

*Fortsetzung III. Umschlagseite*

Johannes Gutenberg-Universität
Zoologisches Institut
MAINZ

# Beitrag zur Bestimmung des Fluors im Kryolith nach der Methode von A. Greeff.

Von

Dr. H. Spielhaczek.

Aus dem anorganisch-chemischen Laboratorium der Chemischen Werke Aussig-Falkenau, Werk Aussig a. E.

[Eingegangen am 11. Oktober 1939.]

Für die Praxis ist die titrimetrische Methode der Fluorbestimmung nach A. Greeff[1]) wegen der raschen und verhältnismäßig einfachen Art ihrer Durchführung anderen Methoden vorzuziehen.

Diese Titrationsmethode beruht auf der Bildung von Eisenkryolith beim Zutropfen einer Ferrichloridlösung zu einer neutralen Alkalifluoridlösung, wobei als Indikator für den Überschuß an Ferrichlorid Kaliumrhodanid dient:

$$6\,NaF + FeCl_3 = Na_3(FeF_6) + 3\,NaCl.$$

Die Titration selbst wird in folgender Weise ausgeführt: Zu der genau neutralen Alkalifluoridlösung werden 10 *ccm* einer 10%igen Kaliumrhodanidlösung zugesetzt. Um den während der Titration sich bildenden Eisenkryolith in wäßriger Lösung zur Abscheidung zu bringen und somit die Ferrirhodanid-Färbung deutlich hervortreten zu lassen, fügt man ferner noch so viel chemisch reines Natriumchlorid zu, daß es während der Titration ständig als Bodensatz vorhanden ist, und titriert nun mit der Eisenchloridlösung auf schwach Gelb. Die Titration wird dann nach Zusatz von je 10 *ccm* Alkohol und Äther fortgesetzt, bis die Rotfärbung der Ätherschicht auch nach längerem Schütteln und Stehen nicht mehr verschwindet.

Jedes Mol $FeCl_3$ zeigt das Vorhandensein von 6 Molen NaF an.

Zwecks Herstellung der EisenIII-chlorid-Titerflüssigkeit löst man 12—12,5 *g* Ferrichlorid von Merck auf 1 *l*, läßt über Nacht stehen, filtriert von den etwa abgeschiedenen basischen Salzen ab und stellt diese Lösung auf ein chemisch reines, neutrales Fluornatrium ein.

Diese Methode befriedigt vor allem bei der Analyse löslicher Fluorverbindungen. Bei unlöslichen Fluorverbindungen ist ein Aufschluß mit Kieselsäure und Kaliumcarbonat nach dem Verfahren von J. Berzelius[2])

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **46**, 2511 (1913); vgl. diese Ztschrft. **55**, 56 (1916); Dissertation, Dresden 1913. — [2]) Pogg. Ann. **1**, 169 (1824).

notwendig, wodurch das Fluor in lösliche Form, und zwar in Alkalifluorid, übergeführt wird. In der Literatur ist über den Zweck des Kieselsäurezusatzes nichts angeführt. Greeff gibt in seiner Dissertation (S. 37) an, daß die Wirkung der Kieselsäure nicht ganz aufgeklärt ist. Es läßt sich jedoch aus dem Verlauf der Analyse nach Greeff eindeutig schließen, daß der Kieselsäure eine wichtige Funktion, und zwar die Ausschaltung des Aluminiums als unlösliches Aluminiumsilicat bzw. Alkalialuminiumsilicat, zukommt. Ohne diese Abscheidung des Aluminiums würde sich bei der folgenden Neutralisation Kryolith wieder zurückbilden.

Der Verlauf des Aufschlusses läßt sich durch folgende Reaktionsgleichung wiedergeben:

$$Na_3AlF_6 + 3\,SiO_2 + 3\,K_2CO_3 = Na_3Al(SiO_3)_3 + 6\,KF + 3\,CO_2.$$

Der Überschuß an Kieselsäure findet sich in der Schmelze als lösliches Alkalisilicat:

$$SiO_2 + K_2CO_3 = K_2SiO_3 + CO_2.$$

Nach dem Abfiltrieren des unlöslichen Aluminiumsilicats wird das Filtrat unter Erhitzen und Durchleiten von Luft (um ein Stoßen der Flüssigkeit zu vermeiden) mit Salzsäure, zuletzt mit 0,1 n-Salzsäure, genau neutralisiert, bis die durch Phenolphthalein aufgetretene Rotfärbung verschwindet. Dabei wird der Überschuß von Kaliumcarbonat neutralisiert und die Kieselsäure aus dem Alkalisilicat abgeschieden:

$$K_2CO_3 + 2\,HCl = 2\,KCl + CO_2 + H_2O$$
$$K_2SiO_3 + 2\,HCl = 2\,KCl + SiO_2 + H_2O.$$

Mit dieser so erhaltenen neutralen Alkalifluoridlösung wird nun die Titration ausgeführt.

Die Lösung enthält aber Kieselsäure als Bodenkörper, entsprechend der beim Aufschluß angewendeten Menge, und es wird mit Recht die Frage aufgeworfen, ob und in welchem Maße die gelförmig abgeschiedene Kieselsäure infolge ihrer Adsorptionswirkung einen Einfluß auf den Verbrauch von Ferrichloridlösung besitzt und dadurch höhere Titrationswerte verursacht.

Zur Prüfung dieser Frage wurden Parallelanalysen des gleichen Kryoliths durchgeführt. Bei diesen wurden einerseits verschiedene Kieselsäuremengen zum Aufschluß verwendet, andererseits wurde die Titration mit Eisenchloridlösung in Gegenwart, bzw. nach dem Abfiltrieren der bei der Neutralisation abgeschiedenen Kieselsäure vorgenommen:

Für je 1 *g* Kryolith wurde einmal die Menge von 2,5 *g*[1]) Kieselsäure von Merck (Siliciumdioxydgehalt: 83,14%), ein andermal die ebenfalls vollkommen ausreichende Menge von nur 1 *g* der gleichen Kieselsäure zum

[1]) Laut Angabe der Dissertation von Greeff, S. 37.

Aufschluß benutzt. Die Menge an Kaliumcarbonat betrug in beiden Fällen 10 *g*. Der Aufschlußkuchen wurde mit Wasser auf dem Wasserbad digeriert, das Ganze in einen 250 *ccm*-Meßkolben gebracht, aufgefüllt und dann vom Unlöslichen abfiltriert. Je 100 *ccm* Filtrat wurden nun in der folgenden Weise weiterverarbeitet:

In einem 300 *ccm* fassenden Erlenmeyerkolben wurde eine Probe zunächst nach Phenolphthaleinzugabe mit Salzsäure (1:1) vorsichtig versetzt und unter Einleiten von Luft erhitzt, bis wieder Rotfärbung auftrat. Durch weitere tropfenweise Zugabe von n-Salzsäure, zum Schluß von 0,1 n-Salzsäure, wurde bis zum Verschwinden der Rotfärbung nach längerem Erhitzen genau neutralisiert. Dann wurde die Lösung auf dem Wasserbad bis auf etwa 50 *ccm* eingeengt und die Kieselsäure als Niederschlag enthaltende Probe titriert.

Eine zweite 100 *ccm*-Probe wurde in einem 200 *ccm*-Meßkolben in der gleichen Weise neutralisiert. Nach dem Auffüllen zur Marke wurde die Kieselsäure abfiltriert. 100 *ccm* des Filtrates wurden in einem 300 *ccm* fassenden Erlenmeyerkolben auf die Hälfte des Volumens eingeengt und titriert.

Die nachstehende Tabelle zeigt den Verbrauch an Titerflüssigkeit und die entsprechenden Fluorwerte. Nach der Methode von G. Starck[1]) bzw. F. G. Hawley[2]) wurde der Fluorgehalt des Kryoliths zu 54,1% ermittelt.

| Probe | Zum Aufschluß angewendete Menge | | *ccm* Eisen$_{III}$-chloridlösung*), Titration | | Fluorgehalt in %, Titration | | Fluordurchschnittswerte in %, Titration | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $SiO_2$ *g* | $K_2CO_3$ *g* | mit Kieselsäure | ohne Kieselsäure | mit Kieselsäure | nach Abscheidung der Kieselsäure | mit Kieselsäure | nach Abscheidung der Kieselsäure |
| 1 | 2,5 | 10 | 42,50 | 40,9 | 56,35 | 54,23 | 56,48 | 54,14 |
| 2 | 2,5 | 10 | 42,70 | 40,76 | 56,62 | 54,05 | | |
| 3 | 1,0 | 10 | 41,2 | 40,6 | 54,63 | 53,84 | 54,63 | 53,92 |
| 4 | 1,0 | 10 | 41,2 | 40,7 | 54,63 | 53,97 | | |

*) Die zur Titration gelangte Menge an Lösung entsprach einer Einwage von 0,4 *g* Kryolith.

Die in der Tabelle niedergelegten Analysenresultate zeigen folgendes:

Die Titration in Gegenwart von Kieselsäure als Niederschlag täuscht einen höheren Fluorgehalt vor, da Eisen$_{III}$-chlorid durch die Kieselsäure adsorbiert wird.

Beim Aufschluß mit einer größeren Menge von Kieselsäure, z. B. 2,5 *g* je 1 *g* Kryolith nach der von Greeff angegebenen Analysenvorschrift erhält man ein unbrauchbares Analysenresultat (siehe Proben 1 u. 2).

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **70**, 173 (1911); vgl. diese Ztschrft. **51**, 61 (1912). — [2]) Berl- Lunge, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., II, 1, S. 679 (1932).

Bei geringerem Kieselsäurezusatz, z. B. 1 *g* je 1 *g* Kryolith, erhält man technisch noch brauchbare Analysenwerte (siehe Proben 3 u. 4).

Die Fehlerquelle, die durch Adsorption von Ferrichlorid an Kieselsäure verursacht wird, läßt sich aber ausschalten, wenn man die Kieselsäure vor der Titration abfiltriert. In diesem Fall erhält man vollkommen konstante, von der zum Aufschluß angewendeten Kieselsäuremenge unabhängige Fluorwerte.

**Zusammenfassung.**

Da die titrimetrische Fluorbestimmung nach Greeff einerseits anderen Methoden gegenüber den Vorzug der einfachen und raschen Durchführung besitzt, da andererseits aber bei der Analyse von Kryolith Unsicherheit darüber besteht, wie weit die Adsorption von Ferrichlorid durch die Kieselsäure zu hohe Fluorwerte verursacht, wurde diese Frage durch Vergleichsanalysen nachgeprüft. Dabei wurde folgendes festgestellt:

Die Kieselsäure adsorbiert tatsächlich Titerflüssigkeit. Wenn die Kieselsäuremenge beim Aufschluß niedrig gehalten wird, ist der Mehrverbrauch von Eisenchloridlösung relativ gering, so daß technisch noch brauchbare Analysenwerte erhalten werden.

Diese Fehlerquelle kann man auf einfache Weise dadurch ausschalten, daß man die zu titrierende Lösung vorher durch Filtration von der ausgeschiedenen Kieselsäure befreit.

---

# Über die Volhardsche Methode und die gravimetrische Bestimmung des Chlorid-Ions.

Von

**Josef Bitskei.**

Mitteilung aus dem anorganischen und analytisch-chemischen Institut der Kgl. Ung. Pázmány Péter-Universität zu Budapest.

[Eingegangen am 28. September 1939.]

Die allgemein verbreitete Bestimmungsmethode des Chlorid-Ions nach J. Volhard[1]) hat den Fehler, daß die Rosafärbung des Indikators bald verschwindet, wodurch die Titration unsicher wird. Die Ursache liegt in der größeren Löslichkeit des Chlorsilbers gegenüber der des Rhodansilbers.

E. Drechsel[2]), der auf diesen Fehler zuerst aufmerksam machte, bzw. M. Rosanoff und A. E. Hill[3]) haben die Trennung des entstandenen

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **9**, 217 (1874); vgl. diese Ztschrft. **13**, 171 (1874). — [2]) Journ. f. prakt. Chem. **15**, 191 (1877); vgl. diese Ztschrft. **16**, 351 (1877). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **29**, 1467 (1907); vgl. diese Ztschrft. **60**, 367 (1921).

Chlorsilberniederschlages von der Flüssigkeit durch Filtration empfohlen. Nach I. M. Kolthoff[1]) fallen die auf diese Art und Weise erhaltenen Werte wegen der Adsorption von Silber-Ionen der Maßflüssigkeit zu hoch aus; um gute Resultate zu erhalten, müssen 0,7% von dem gefundenen Chloridgehalt abgezogen werden.

Auf Grund der Angaben von E. Alefeld[2]) haben V. Rothmund und A. Burgstaller[3]) Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ligroin und noch andere mit Wasser nicht mischbare organische Flüssigkeiten, J. R. Caldwell und H. V. Moyer[4]) Nitrobenzol als Schutzschicht empfohlen. Die an der Grenzfläche sich zusammenballenden Chlorsilberteilchen werden vor der Wirkung anderer Bestandteile geschützt. Kolthoff[5]) hat auch diese Methode nachgeprüft und noch immer einen Fehler von 0,6% gefunden.

N. Schoorl[6]) empfiehlt die Benutzung von Titrierkelchen — offenbar um die Berührung von Chlorsilber- und Flüssigkeitsteilchen auf ein Minimum herabzudrücken —, in denen der Niederschlag durch kräftiges Umrühren mit einem dicken Glasstab zusammengeballt werden soll.

Nach Kolthoff[7]) kann auch bei der zuletzt erwähnten Methode der 0,7%ige Absorptionsfehler nur dann beseitigt werden, wenn man nach dem Erreichen des ersten Umschlages das Gemisch stark umrührt und die überstehende Flüssigkeit weiter titriert.

In der neueren Zeit hat noch M. B. Stschigol[8]) gefunden, daß eine bleibende Färbung im Endpunkt auftritt, wenn Benzol, Toluol oder Xylol als Schutzschicht verwendet wird.

Um die Fehler der verschiedenen Modifikationen nachzuprüfen, habe ich zuerst einige Versuche nach verschiedenen Methoden ausgeführt. Dabei habe ich beobachtet, daß die Schutzschichtmethoden nur dann zu guten Resultaten führten, wenn das Gemisch während des ganzen Vorganges in starker Bewegung war. Der Endpunkt war aber auch dann schwer zu erkennen.

Der Chlorsilberniederschlag schien mir nicht genug geschützt zu sein. Um den Schutz zu erhöhen, habe ich jetzt statt mit reinen Lösungsmitteln mit Lösungen gearbeitet. Zu diesem Zwecke habe ich Thymol — als typisch organische und in Wasser unlösliche Substanz — in Äther bzw. in Amylalkohol gelöst, und zwar 4 *g* in je 100 *ccm* Lösungsmittel, und 10 *ccm* dieser Lösung als Schutzschicht verwendet.

---

[1]) Diese Ztschrft. **56**, 568 (1917); siehe auch I. M. Kolthoff, Die Maßanalyse, 2. Aufl., II, S. 237 (1931). — [2]) Diese Ztschrft. **48**, 79 (1909). — [3]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **63**, 330 (1909); vgl. diese Ztschrft. **60**, 366 (1921). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 38 (1935); vgl. diese Ztschrft. **105**, 56 (1936). — [5]) a. a. O. — [6]) Pharm. Weekbl. **42**, 233 (1905); vgl. diese Ztschrft. **56**, 570 (1917). — [7]) a. a. O. — [8]) Diese Ztschrft. **91**, 182 (1933).

Es wurden 10 *ccm* 0,1 n-Natriumchloridlösung in einen Erlenmeyerkolben gegossen. Sodann wurde mit einigen Tropfen einer verdünnten Salpetersäure angesäuert, darauf wurden 10 *ccm* Schutzlösung zugesetzt, schließlich wurde mit destilliertem Wasser auf etwa 50—60 *ccm* verdünnt. Nun wurde der Kolben auf die Rührplatte einer Rührmaschine gestellt und die Rührvorrichtung in Betrieb gesetzt. Die Flüssigkeit wurde dann tropfenweise mit 20—30 *ccm* 0,1 n-Silbernitratlösung und mit 1—2 *ccm* Ferriammoniumsulfatlösung versetzt und mit 0,1 n-Ammoniumrhodanidlösung bis zur bleibenden Rosafärbung titriert. In diesem Fall verschwindet die Rosafärbung auch nach längerer Zeit nicht; der Endpunkt kann daher sicher erkannt werden. Um die Resultate vergleichen zu können, habe ich auch Bestimmungen nach der Methode von Schoorl-Kolthoff ausgeführt.

| Versuchsnummer | Methode | Abgemessen 0,1 n-Natriumchloridlösung *ccm* | Verbraucht 0,1 n-Silbernitratlösung *ccm* | Gefunden Natriumchlorid *mg* |
|---|---|---|---|---|
| 1 | Schoorl-Kolthoff. | 10 | 10,06 | 58,81 |
| 2 | „ | „ | 10,06 | 58,81 |
| 3 | Schutzlösung (Thymol in Äther) . . . . . | „ | 10,06 | 58,81 |
| 4 | „ | „ | 10,06 | 58,81 |
| 5 | Schutzlösung (Thymol in Amylalkohol) . | „ | 10,06 | 58,81 |
| 6 | „ | „ | 10,07 | 58,87 |

Die Resultate der Versuche 3—6 stimmen also — wie aus der Tabelle ersichtlich ist — mit den Ergebnissen von 1 und 2 vollkommen überein. Es soll aber betont werden, daß das Gemisch während der ganzen Titration stark umgerührt werden muß. Geschieht das nicht, so bekommt man ein wenig niedrigere Werte.

Da mir diese Bestimmungsweise ein wenig umständlich erschien, habe ich diesen Weg verlassen. Wie früher Drechsel bzw. Rosanoff und Hill habe auch ich den Weg der Trennung von Niederschlag und Flüssigkeit gewählt. Dabei wollte ich aber gleichzeitig auch die Adsorption von Silber-Ionen der Maßflüssigkeit verhindern. Das ist mir durch Anwendung von krystallisiertem Ammoniumnitrat gelungen. Bekanntlich werden Fällungen durch Zugabe von gewissen Salzen bzw. Ionen günstig beeinflußt. Man gibt deshalb häufig Ammoniumsalze, namentlich Ammoniumchlorid zu. Deshalb habe ich im vorliegenden Fall entsprechende Versuche angestellt, die zu einem Erfolg geführt haben. Ich verwende Ammoniumnitrat, das mir am geeignetsten erscheint.

Will man absolut genaue Werte erhalten, so verfährt man auf folgende Weise:

Die mit einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure angesäuerte und mit 2 *g* krystallisiertem Ammoniumnitrat versetzte Chloridlösung wird tropfenweise unter ständigem Umrühren mit 20—30 *ccm* 0,1 n-Silbernitratlösung versetzt. Man fährt mit Umrühren weiter fort; nach 4 bis 5 Min. gießt man die Flüssigkeit sowie das zur 2- bis 3maligen Dekantation verwendete Waschwasser durch ein vorbereitetes Filter ab. Man versetzt nun die Flüssigkeit mit 1—2 *ccm* Ferriammoniumsulfatlösung und titriert den Überschuß an Silbernitrat mit 0,1 n-Ammoniumrhodanidlösung zurück. Um die Titrationsergebnisse beurteilen zu können, habe ich dieselben Versuche ohne Ammoniumnitratzusatz ausgeführt.

| Versuchsnummer | Methode | Abgemessen 0,1 n-Natriumchloridlösung *ccm* | Verbraucht 0,1 n-Silbernitratlösung *ccm* | Gefunden Natriumchlorid *mg* |
|---|---|---|---|---|
| 7 | Ohne Ammoniumnitratzusatz . . . . | 10 | 10,16 | 59,39 |
| 8 | „ | „ | 10,15 | 59,34 |
| 9 | „ | „ | 10,15 | 59,34 |
| | | Mittelwert: | 10,15 | 59,36 |
| 10 | Mit Ammoniumnitratzusatz . . . . | 10 | 10,08 | 58,93 |
| 11 | „ | „ | 10,08 | 58,93 |
| 12 | „ | „ | 10,07 | 58,87 |
| | | Mittelwert: | 10,08 | 58,91 |

Aus diesen Mittelwerten ist sofort ersichtlich, daß die Adsorption von Silber-Ionen der Maßflüssigkeit durch Anwendung von krystallisiertem Ammoniumnitrat vollkommen — bis auf 0,7% — verhindert worden ist.

Es bleibt lediglich übrig zu beweisen, daß es sich in diesem Fall wirklich um die Verhinderung der Adsorption von Silber-Ionen handelt.

Aus diesem Grund habe ich 10 *ccm* derselben Natriumchloridlösung ebenso mit verdünnter Salpetersäure angesäuert und unter ständigem Umrühren mit einer ähnlichen Menge von 0,1 n-Silbernitratlösung versehen. Nach dem Abgießen der Flüssigkeit wurde jetzt der Niederschlag durch Dekantation gewaschen, bis mit verdünnter Salzsäure keine Reaktion mehr beobachtet wurde.

Der im Becherglas befindliche Niederschlag wurde nun in einigen Tropfen Ammoniaklösung gelöst, dann wurde diese Lösung mit 2 *g* krystallisiertem Ammoniumnitrat und nach dessen Auflösung unter ständigem Umrühren mit überschüssiger verdünnter Salpetersäure versetzt.

Die von dem Niederschlag abgegossene Flüssigkeit zeigte jetzt mit verdünnter Salzsäure eine starke positive Reaktion. Auf analoge Weise können Silber-Ionen aus dem Chlorsilberniederschlag, der in Anwesenheit von Ammoniumnitrat, aber sonst in der gleichen Weise hergestellt worden ist, nicht nachgewiesen werden.

Damit wurde wenigstens qualitativ die Zurückdrängung der Adsorption von Silber-Ionen bewiesen.

Diese genaue Bestimmung kann aber auch ohne Abfiltrieren des Niederschlages ausgeführt werden. Man verwendet in diesem Fall einen Titrierkelch und rührt die Flüssigkeit mit einem Glasstab während der ganzen Titration bis zur Erreichung der Rosafärbung. Besondere Maßnahmen sind nicht erforderlich. Die im Titrierkelch erhaltenen Ergebnisse sind die folgenden:

| Versuchsnummer | Methode | Abgemessen 0,1 n-Natriumchloridlösung *ccm* | Verbraucht 0,1 n-Silbernitratlösung *ccm* | Gefunden Natriumchlorid *mg* |
|---|---|---|---|---|
| 13 | Mit Ammoniumnitratzusatz . . . . . | 10 | 10,07 | 58,87 |
| 14 | „ | „ | 10,08 | 58,93 |

Es ist verständlich, daß diese Art der Zurückdrängung der Adsorption auch bei der gravimetrischen Bestimmung verwendet werden kann. Man verfährt genau so wie bei der Titration nach Ammoniumnitratzusatz, nur muß der Niederschlag selbstverständlich auf einen Goochtiegel oder ein Filter gebracht, gewaschen, getrocknet, bzw. geglüht werden, wie es bei der gravimetrischen Bestimmung des Chlorid-Ions üblich ist. Um die so erhaltenen Resultate vergleichen zu können, wurden auch dieses Mal Versuche ohne Zusatz von Ammoniumnitrat ausgeführt.

Der Unterschied zwischen den Ergebnissen zeigt sich nicht so auffallend wie bei der Titration nach Volhard. Der Mittelwert der Versuche 15—17 ist jedoch größer — wenn auch nicht in dem erwarteten Maße — als der bei den Versuchen 18—20. Die abweichenden Ergebnisse der Versuche 21—22 zeigen, daß eine sofortige Filtration des auf gewöhnliche Art hergestellten Niederschlages nicht zu genauen Ergebnissen führen kann, was in der Praxis schon lange Zeit bekannt war. Arbeitet man mit Ammoniumnitratzusatz, so kann der Niederschlag gegebenenfalls schon nach 5 Min. langem Umrühren filtriert werden, wie es aus dem Vergleich der Ergebnisse der Versuche 18—20 einerseits und 23—24 andererseits leicht ersichtlich ist.

| Versuchsnummer | Methode | Verwendet 0,1 n-Natriumchloridlösung *ccm* | Filtriert nach | Gewogen Chlorsilber *mg* | Gefunden Natriumchlorid *mg* |
|---|---|---|---|---|---|
| 15 | Ohne Zusatz von Ammoniumnitrat . . | 10 | 12 Stdn. | 145,5 | 59,34 |
| 16 | „ | „ | „ | 144,6 | 58,97 |
| 17 | „ | „ | „ | 144,8 | 59,06 |
| | | | Mittelwert: | 145,0 | 59,13 |
| 18 | Mit Zusatz von Ammoniumnitrat . . | 10 | 12 Stdn. | 144,8 | 59,06 |
| 19 | „ | „ | „ | 144,3 | 58,85 |
| 20 | „ | „ | „ | 145,0 | 59,13 |
| | | | Mittelwert: | 144,7 | 59,01 |
| 21 | Ohne Zusatz von Ammoniumnitrat . . | 10 | 5 Min. | 144,8 | 59,06 |
| 22 | „ | „ | „ | 143,5 | 58,53 |
| 23 | Mit Zusatz von Ammoniumnitrat . . | 10 | 5 Min. | 144,2 | 58,80 |
| 24 | „ | „ | „ | 144,8 | 59,06 |

## Zusammenfassung.

1. Es wurde die Bestimmungsmethode des Chlorid-Ions nach Volhard in zweierlei Weise abgeändert:

a) Durch Anwendung einer Schutzlösung. Das Lösungsmittel dieser Lösung darf mit Wasser nicht mischbar und der gelöste Stoff muß ein in Wasser unlöslicher — möglichst ein typisch organischer — Körper sein. Es wurde zu diesem Zweck eine Lösung von je 4 *g* Thymol in 100 *ccm* Äther bzw. Amylalkohol hergestellt. Die zu bestimmende Chloridlösung wird mit 10 *ccm* einer dieser Lösungen versetzt und unter ständigem Umrühren nach Volhard titriert.

b) Durch Verhinderung der Adsorption von Silber-Ionen, die durch Anwendung von krystallisiertem Ammoniumnitrat erreicht wurde. Die mit Salpetersäure angesäuerte Chloridlösung wird mit 2 *g* krystallisiertem Ammoniumnitrat und dann unter ständigem Umrühren mit einem Überschuß an Silbernitrat versehen. Nach weiterem Rühren von 4—5 Min. Dauer werden Niederschlag und Flüssigkeit voneinander getrennt und in der letzteren wfrd der Überschuß an Silbernitrat zurücktitriert. Verwendet man einen Titrierkelch, so kann ohne Trennung, aber selbstverständlich unter ständigem Umrühren mit einem Glasstab bis zum Erreichen der bleibenden Rosafärbung zurücktitriert werden.

2. Die Verhinderung der Adsorption von Silber-Ionen nach 1 b wurde auch bei der gravimetrischen Bestimmung des Chlorid-Ions verwertet.

# Über eine neue Rührmaschine.

Von

**Josef Bitskei.**

[Eingegangen am 28. September 1939.]

Die horizontal sich bewegenden Rührmaschinen haben bis jetzt die Aufgabe keineswegs ideal gelöst, die zum Beispiel bei der Titration einer Flüssigkeit gestellt wird, die Flüssigkeit ohne Verlust in starker Bewegung zu halten. Hauptsächlich zu diesem Zweck, aber ganz allgemein auch um das Umrühren in offenen Gefäßen zu ermöglichen, habe ich die nachstehend beschriebene neue Rührmaschine konstruiert.

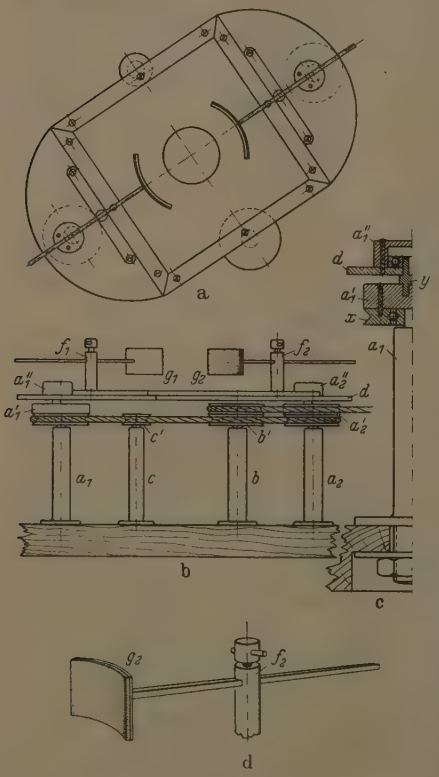



Abb. 6a—d.

Das Wesen dieser Maschine besteht darin, daß die „Rührplatte" der Maschine, die das Gefäß trägt, nicht durch ein, sondern durch zwei Exzenter von gleicher Dimension in Bewegung gesetzt wird. Diese zwei Exzenter sind derartig verbunden, daß sie nur gleichzeitig und nach gleicher Richtung sich bewegen können. Infolgedessen bewegen sich alle Teile des Tisches, somit auch die des Gefäßes, in einer Kreisbahn, wodurch eine regelmäßige, wirbelnde Bewegung der Flüssigkeit hervorgerufen wird.

Die einzelnen Bestandteile der Maschine sind aus den Abb. 6a—d ersichtlich.

Abb. 6b stellt die Maschine von der Seite aus gesehen dar. Die oberen Teile der zwei Achsen $a_1$ und $a_2$, die unten auf einer dicken Holzplatte befestigt sind, tragen zwei „Exzenterscheiben" $a'_1$ und $a'_2$, die aus einem

unteren, den Riemen tragenden (x) und aus einem oberen, die „Exzenterachsen" tragenden Teil bestehen, wie aus Abb. 6c entnommen werden kann. Die „Rührplatte" (d) dient einerseits zur Übernahme der Bewegung der verknüpften zwei Exzenter, andererseits zur Befestigung des Gefäßes. Die „Rührplatte" (Abb. 6a) hat ferner an beiden Enden je eine kreisförmige Öffnung, die aber beide durch je eine auf der „Rührplatte" befestigte Metallscheibe ($a''_1$ und $a''_2$) bedeckt sind. In diesen Scheiben sind die oberen Teile der Exzenterachsen (y) befestigt. In den Scheiben $a'_1$, $a'_2$, $a''_1$, $a''_2$ und auch in b' sind, wie aus Abb. 6c ersichtlich ist, Kugellager eingebaut.

Die „Rührplatte" hat auf der Oberseite vier aufgeschraubte, gleichförmige Metallplättchen (Abb. 6a), die als Rahmen für die eingesetzte Milchglasplatte dienen. In der Mitte der „Rührplatte" befindet sich eine größere Öffnung, durch die die Flüssigkeit von unten beleuchtet werden kann.

Die Befestigung des Gefäßes auf der „Rührplatte" erfolgt in üblicher Weise, wie aus Abb. 6b ($f_1$, $f_2$ bzw. $g_1$, $g_2$) und aus Abb. 6d zu erkennen ist.

Die Achse b trägt die Riemenscheibe b', die die Bewegung des Motors übernimmt und diese gleich an die Exzenterscheiben $a'_1$, $a'_2$ weiterleitet. Am oberen Ende der Achse c befindet sich die Riemenscheibe c', die lediglich zur richtigen Führung des Riemens dient.

---

## Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

### III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Von

**R. Fresenius. L. Hänel.**

**Literatur.** A. Butenandt, W. N. Haworth, F. Kögl, E. Späth und L. Zechmeister, Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe. Eine Sammlung von zusammenfassenden Berichten. 2. Band 366 Seiten. Verlag von Julius Springer, Wien 1939. Preis brosch. RM. 28.—.

Von der der Chemie organischer Naturstoffe gewidmeten Sammlung, deren erster Band an dieser Stelle[1]) besprochen worden ist, liegt der zweite Band vor, der neun verschiedene große Abhandlungen enthält. K. Freudenberg berichtet über das Lignin, Y. Asahina über Flechtenstoffe, H. Rudy über Flavine. Dann folgt ein Aufsatz von C. R. Harington „Chemistry of the iodine compounds of the thyroid" und ein weiterer von E. L. Hirst „The structure and synthesis of vitamin C (ascorbic acid) and its analogues". Ferner liegen Berichte vor über neuere Richtungen der Oligosaccharid-Synthese von G. Zemplén, über Chitin und seine Spaltprodukte von L. Zechmeister und G. Tóth, über Tabak-Alkaloide von

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **115**, 442 (1938/39).

E. Späth und F. Kuffner. Den Schluß bildet ein Aufsatz von Ch. Dhéré, betitelt „La spectrochimie de fluorescence dans l'étude des produits biologiques". Diese Aufstellung läßt erkennen, über welche verschiedenen Gebiete der Chemie organischer Naturstoffe berichtet wird. Der zweite Band reiht sich dem ersten würdig an und wird sicher vielen Forschern willkommen sein.

V. Grignard, G. Dupont und R. Locquin, Traité de chimie organique. Band X. 807 Seiten. Verlag von Masson et Cie., Paris 1939.

Von dem Handbuch der organischen Chemie, über das wir wiederholt berichtet haben[1]), liegt nunmehr der 10. Band vor, der zunächst unter dem Titel „Diacides" die Carbonsäuren behandelt. Dieser Abschnitt hat F. Salmon-Legagneur zum Verfasser und umfaßt allein 443 Seiten; ihm folgt von demselben Verfasser ein Abschnitt über Polycarbonsäuren, die hier als „Polyacides" bezeichnet sind, und der naturgemäß weniger Raum einnimmt (185 Seiten). Der folgende Abschnitt ist den Fetten gewidmet (80 Seiten). Sein Verfasser ist R. Padova. Das letzte Kapitel, das von H. J. Goudet geschrieben wurde, behandelt auf 64 Seiten die schwefel- und selenhaltigen Abkömmlinge mit Säurecharakter. Den Schluß des Bandes bilden Sach- und Inhaltsverzeichnis sowie eine Druckfehlerberichtigung. Auch dieser Band zeigt die gewohnte sorgfältige Bearbeitung und läßt die Hand des Generalsekretärs P. Baud erkennen, der die Herausgeber in ihrer Arbeit wesentlich unterstützt hat.

R. Fresenius.

## 2. Qualitative und quantitative Analyse.

**Gossypol.** Über die Ursachen der wechselnden Ausbeuten bei der Extraktion von Gossypol mit verschiedenen Äthern haben J. O. Halverson und F. H. Smith[2]) Untersuchungen angestellt. Es ist seit langem bekannt, daß die Ergebnisse bei der Extraktion von Baumwollsaatmehl sehr von der Qualität des verwendeten Äthers abhängen. Eine systematische Nachprüfung der handelsüblichen Äthersorten und von Äthern, denen Alkohol zugesetzt wurde, ergab, daß die Gegenwart von Peroxyden die Ausbeuten beträchtlich vermindert. Die optimale Ausbeute an Gossypol erhält man bei der Anwendung eines peroxydfreien Äthers, der 2,3—2,5 Gewichtsprozent Alkohol und 1—2% Wasser enthält. Die Dichte des Äthers soll 0,724—0,726 betragen. Diese Zahlen gelten für ein Baumwollsaatmehl, das etwa 22% Feuchtigkeit enthält.

Das Verfahren zur Bestimmung von Gossypol in Baumwollsaatmehl hat F. H. Smith[3]) weiterhin durch ins einzelne gehende Angaben über die Methode der Bestimmung von Gossypol als Dianilingossypol nach J. O. Halverson und F. H. Smith[4]) verbessert. 120 *g* Baumwollsaatmehl werden mit 27,5 *ccm* Wasser angefeuchtet und durch wiederholtes Sieben durch ein 20-Maschensieb homogenisiert. In 2 *g* der so erhaltenen Paste wird der Feuchtigkeitsgehalt bestimmt, der annähernd

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **104**, 144 (1936); **105**, 299 (1936); **110**, 44 (1937); **113**, 51 (1938); **115**, 47 (1938/39); **117**, 72 (1939). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 516 (1937). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 517 (1937). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **99**, 70 (1934).

22% betragen soll. Der Rest wird in zwei gleiche Teile geteilt, die in zwei Soxhletapparaten 72 Stdn. mit peroxydfreiem Äther extrahiert werden. Dieser Äther wird hergestellt, indem man 3,5 *l* handelsüblichen Äther mit 250 *ccm* destilliertem Wasser mit etwas gesättigter wäßriger Natriumbisulfitlösung schüttelt, bis alle Peroxyde reduziert sind, was durch die Vanadinsäure-Farbreaktion festgestellt wird. Nun wird der Äther dreimal mit je 350 *ccm* destilliertem Wasser und schließlich, zur Neutralisation von restlichen Spuren des Bisulfits und freien Schwefeldioxyds, mit 350 *ccm* einer 5%igen Natronlauge gewaschen. Nach dem Trocknen mit Calciumchlorid wird über etwas festem Natriumhydroxyd destilliert. Dem Äther werden nun die angegebenen Mengen Alkohol und Wasser zugesetzt.

Die Extraktion des Baumwollsaatmehls in den Soxhletapparaten soll so vor sich gehen, daß Verluste an Äther vermieden werden; im Aufnahmegefäß des Apparates soll die Schichthöhe des Äthers nicht unter 3,5 *cm* betragen. Die Extraktion wird bei einer konstanten Temperatur von 45°, die durch einen Thermostaten reguliert wird, vorgenommen. Sobald sie beendet ist, wird der Äther bis auf 25—30 *ccm*, die im Aufnahmegefäß zurückbleiben, im Extraktor angesammelt. Der so erhaltene Extrakt wird filtriert und in einen 200 *ccm*-Erlenmeyerkolben umgefüllt. Der Äther wird möglichst rasch unter vermindertem Druck abgesaugt und der Rückstand mit einem Gemisch aus 75 *ccm* Petroläther und 5 *ccm* Glykol aufgenommen. Man läßt nach längerem Schütteln über Nacht stehen und filtriert den in Petroläther unlöslichen Anteil durch einen Goochtiegel ab. Der Niederschlag wird mit wenig Petroläther gewaschen und die Waschflüssigkeit mit dem Filtrat vereinigt. Um eine weitere Ausfällung von unlöslichen Anteilen während des Filtrierens zu vermeiden, wird der Aufnahmekolben auf dem Wasserbad auf 35° erwärmt. Zur Fällung des Gossypols als Dianilinverbindung fügt man zu der Petrolätherlösung unter anhaltendem Schütteln 2 *ccm* Anilin und läßt dann 60—75 Min. in einem Wasserbad von 50—55° stehen. Nach vollendeter Fällung füllt man, wenn nötig, zu einem Gesamtvolumen von 50—60 *ccm* auf und läßt 24—36 Stdn., bei geringen Mengen Niederschlag noch länger, stehen. Der Niederschlag wird nach dem Filtrieren einmal mit Petroläther, zweimal mit Wasser, dann mit 5 *ccm* 95%igem Alkohol und schließlich noch einmal mit wenigen Kubikzentimetern Petroläther gewaschen. Das Dianilingossypol kommt nach dem Trocknen bei 100° zur Wägung.

L. Hänel.

---

## IV. Spezielle analytische Methoden.

### 1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

**R. Strohecker. W. Dehio.**

**Untersuchung von Fetten und Ölen.** Einen Beitrag zur praktischen Untersuchung der Speisefette hat J. Großfeld[1]) geliefert.

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **76**, 340 (1938).

Der Verfasser gibt Arbeitsvorschriften für die Bestimmung der Buttersäurezahl, der Gesamtzahl der niederen Fettsäuren, der Restzahl und des Isoölsäuregehaltes an; die frühere Bestimmung der Buttersäurezahl und der Gesamtzahl wurde nur wenig abgeändert. Die Restzahl ergibt sich aus der Differenz von Gesamtzahl und Buttersäurezahl. Die Bestimmung des Isoölsäuregehaltes sei hier näher beschrieben: 500—550 *mg* Fett werden in einem 50 *ccm*-Erlenmeyerkolben mit 5 *ccm* alkoholischer Kalilauge [40 *ccm* wäßrige Kalilauge (D 1,5), mit 90%igem Alkohol aufgefüllt zum Liter] 10 Min. am Rückflußkühler verseift. Die Seifenlösung versetzt man mit 20 *ccm* alkoholischer Bleiacetatlösung (50 *g* Bleiacetat und 5 *ccm* 96%ige Essigsäure, mit Alkohol von 80 Vol.-% aufgefüllt zum Liter), 1 *ccm* 96%iger Essigsäure und 1 *ccm* Wasser. Durch Erhitzen unter Rückfluß wird der entstandene Niederschlag gelöst. Man läßt mindestens 2 Stdn. bei 20° stehen und saugt dann durch einen Glasfiltertiegel (Schott u. Gen. 10 G/3) ab und wäscht mit 10—15 *ccm* 70%igem Alkohol nach. Das zugehörige Erlenmeyerkölbchen beschickt man dann mit 20 *ccm* Bleiacetatlösung, setzt die Extraktionsröhre auf, schiebt den Tiegel mit dem Boden nach oben in diese Röhre und gibt 1 *ccm* 96%ige Essigsäure auf den Filterboden. Bis zur Lösung des Niederschlages wird extrahiert. Die noch heiße Lösung wird nach Zusatz von 2 *ccm* Wasser kräftig geschüttelt. Ein dabei entstehender Niederschlag wird am Rückflußkühler in Lösung gebracht. Dann läßt man mindestens 2 Stdn. bei 20° stehen und saugt schließlich wie oben die ausgeschiedenen Bleisalze ab. Der Bleisalzniederschlag im Tiegel wird nun mit 20 *ccm* einer Mischung aus gleichen Teilen 95%igem Alkohol und 96%iger Essigsäure im Extraktionsapparat gelöst. Die noch heiße Lösung bringt man unter Nachspülen mit 10 *ccm* Alkohol-Essigsäure-Mischung in einen 400 *ccm*-Erlenmeyerkolben. Nach dem Erkalten setzt man 20 *ccm* einer alkoholischen 0,2 n-Jodlösung und nach dem Umschütteln 200 *ccm* Wasser zu. Nach einigen Minuten titriert man den Jodüberschuß zurück. Als Blindversuch stellt man den Jodverbrauch von 30 *ccm* Alkohol-Essigsäuregemisch fest. 1 *ccm* verbrauchte 0,1 n-Thiosulfatlösung entspricht 14,12 *mg* Isoölsäure. Zur Berechnung des Gehaltes an Butterfett und Cocosfett aus Buttersäurezahl und Restzahl verwendet der Verfasser folgende Tabellen (Tabelle I, II und III, Seite 175—78):

Die Tabellen beruhen auf folgenden Gleichungen:

$$\text{Butterfett} = 5{,}09\ B - 0{,}12\ R$$
$$\text{Cocosfett} = 2{,}76\ R - 2{,}07\ B,$$

in denen B die Buttersäurezahl, R die Restzahl bedeutet.

Eine Fettextraktionsmethode, insonderheit für Eiscreme, zum Zwecke der Reinheitsbestimmung beschreiben W. F. Epple und B. E. Horrall[1]). Das Verfahren beruht darauf, daß die Substanz mit Eisessig aufgeschlossen und nach Alkoholzusatz mit Äther und Petroläther extrahiert wird.

---

[1]) Journ. Dairy Sci. **21**, 195 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 617 (1938).

## Tabelle I.

Berechnung des Gehaltes an Butterfett und Cocosfett in Prozent auf Grund der mittleren Zusammensetzung. Für Buttersäurezahlen 0—10.

| Restzahl | Fett | Buttersäurezahl 0 % | 1 % | 2 % | 3 % | 4 % | 5 % | 6 % | 7 % | 8 % | 9 % | 10 % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | Butterfett ... | 0 | 5,0 | 10,0 | 15,0 | 20,0 | 25,0 | 30,0 | 35,0 | 40,0 | 45,0 | 50,0 |
| | Cocosfett .... | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1 | Butterfett ... | 0 | 5,0 | 10,0 | 15,0 | 20,0 | 25,0 | 30,0 | 35,0 | 40,0 | 45,0 | 50,0 |
| | Cocosfett .... | 2,8 | 0,7 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | Butterfett ... | 0 | 4,9 | 9,9 | 15,0 | 20,0 | 25,0 | 30,0 | 35,0 | 40,0 | 45,0 | 50,0 |
| | Cocosfett .... | 5,5 | 3,4 | 1,4 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 3 | Butterfett ... | 0 | 4,7 | 9,8 | 14,9 | 20,0 | 25,0 | 30,0 | 35,0 | 40,0 | 45,0 | 50,0 |
| | Cocosfett .... | 8,3 | 6,2 | 4,1 | 2,1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 4 | Butterfett ... | 0 | 4,6 | 9,7 | 14,8 | 19,9 | 25,0 | 30,0 | 35,0 | 40,0 | 45,0 | 50,0 |
| | Cocosfett .... | 11,0 | 9,0 | 6,9 | 4,8 | 2,8 | 0,7 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | Butterfett ... | 0 | 4,5 | 9,6 | 14,7 | 19,8 | 24,9 | 29,9 | 35,0 | 40,0 | 45,0 | 50,0 |
| | Cocosfett .... | 13,8 | 11,7 | 9,7 | 7,6 | 5,5 | 3,5 | 1,4 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 6 | Butterfett ... | 0 | 4,4 | 9,5 | 14,6 | 19,6 | 24,7 | 29,8 | 34,9 | 40,0 | 45,0 | 50,0 |
| | Cocosfett .... | 16,6 | 14,5 | 12,4 | 10,4 | 8,3 | 6,2 | 4,1 | 2,1 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | Butterfett ... | 0 | 4,3 | 9,3 | 14,4 | 19,5 | 24,6 | 29,7 | 34,8 | 39,9 | 45,0 | 50,0 |
| | Cocosfett .... | 19,3 | 17,3 | 15,2 | 13,1 | 11,0 | 9,0 | 6,9 | 4,8 | 2,8 | 0,7 | 0 |
| 8 | Butterfett ... | 0 | 4,1 | 9,2 | 14,3 | 19,4 | 24,5 | 29,6 | 34,7 | 39,8 | 44,9 | 49,9 |
| | Cocosfett .... | 22,1 | 20,0 | 17,9 | 15,9 | 13,8 | 11,7 | 9,7 | 7,6 | 5,5 | 3,5 | 1,4 |
| 9 | Butterfett ... | 0 | 4,0 | 9,1 | 14,2 | 19,3 | 24,4 | 29,5 | 34,6 | 39,6 | 44,7 | 49,8 |
| | Cocosfett .... | 24,8 | 22,8 | 20,7 | 18,6 | 16,6 | 14,5 | 12,4 | 10,4 | 8,3 | 6,2 | 4,1 |
| 10 | Butterfett ... | 0 | 3,9 | 9,0 | 14,1 | 19,2 | 24,3 | 29,3 | 34,4 | 39,5 | 44,6 | 49,7 |
| | Cocosfett .... | 27,6 | 25,5 | 23,5 | 21,4 | 19,3 | 17,3 | 15,2 | 13,1 | 11,0 | 9,0 | 6,9 |
| 11 | Butterfett ... | 0 | 3,8 | 8,9 | 14,0 | 19,0 | 24,1 | 29,2 | 34,3 | 39,4 | 44,5 | 49,6 |
| | Cocosfett .... | 30,4 | 28,3 | 26,2 | 24,2 | 22,1 | 20,2 | 17,9 | 15,9 | 13,8 | 11,7 | 9,7 |
| 12 | Butterfett ... | 0 | 3,7 | 8,7 | 13,8 | 18,9 | 24,0 | 29,1 | 34,2 | 39,3 | 44,4 | 49,5 |
| | Cocosfett .... | 33,1 | 31,1 | 29,0 | 26,9 | 24,8 | 22,8 | 20,7 | 18,6 | 16,6 | 14,5 | 12,4 |
| 13 | Butterfett ... | 0 | 3,5 | 8,6 | 13,7 | 18,8 | 23,9 | 29,0 | 34,1 | 39,2 | 44,3 | 49,3 |
| | Cocosfett .... | 35,9 | 33,8 | 31,7 | 29,7 | 27,6 | 25,5 | 23,5 | 21,4 | 19,3 | 17,3 | 15,2 |
| 14 | Butterfett ... | 0 | 3,4 | 8,5 | 13,6 | 18,7 | 23,8 | 28,9 | 34,0 | 39,0 | 44,1 | 49,2 |
| | Cocosfett .... | 38,6 | 36,6 | 34,5 | 32,4 | 30,4 | 28,3 | 26,2 | 24,2 | 22,1 | 20,0 | 17,9 |
| 15 | Butterfett ... | 0 | 3,2 | 8,4 | 13,5 | 18,6 | 23,7 | 28,7 | 33,8 | 38,9 | 44,0 | 49,1 |
| | Cocosfett .... | 41,4 | 39,3 | 37,3 | 35,2 | 33,1 | 31,1 | 29,0 | 26,9 | 24,8 | 22,8 | 20,7 |
| 16 | Butterfett ... | 0 | 3,2 | 8,4 | 13,4 | 18,4 | 23,5 | 28,6 | 33,7 | 38,8 | 43,9 | 49,0 |
| | Cocosfett .... | 44,2 | 42,1 | 40,0 | 38,0 | 35,9 | 33,8 | 31,7 | 29,7 | 27,6 | 25,5 | 23,5 |
| 17 | Butterfett ... | 0 | 3,1 | 8,1 | 13,2 | 18,3 | 23,4 | 28,5 | 33,6 | 38,7 | 43,8 | 48,9 |
| | Cocosfett .... | 46,9 | 44,9 | 42,8 | 40,7 | 38,6 | 36,6 | 34,5 | 32,4 | 30,4 | 28,3 | 26,2 |

Fortsetzung von Tabelle I.

| Restzahl | Fett | Buttersäurezahl 0 % | 1 % | 2 % | 3 % | 4 % | 5 % | 6 % | 7 % | 8 % | 9 % | 10 % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 18 | Butterfett ... | 0 | 2,9 | 8,0 | 13,1 | 18,2 | 23,3 | 28,4 | 33,5 | 38,6 | 43,7 | 48,7 |
| | Cocosfett .... | 49,7 | 47,6 | 45,6 | 43,5 | 41,1 | 39,3 | 37,3 | 35,2 | 33,1 | 31,1 | 29,0 |
| 19 | Butterfett ... | 0 | 2,8 | 7,9 | 13,0 | 18,1 | 23,2 | 28,3 | 33,4 | 38,4 | 43,5 | 48,6 |
| | Cocosfett .... | 52,4 | 50,4 | 48,3 | 46,2 | 44,2 | 42,1 | 40,0 | 38,0 | 35,9 | 33,8 | 31,7 |
| 20 | Butterfett ... | 0 | 2,7 | 7,8 | 12,9 | 18,0 | 23,1 | 28,1 | 33,3 | 38,3 | 43,4 | 48,5 |
| | Cocosfett .... | 55,2 | 53,1 | 51,1 | 49,0 | 46,9 | 44,9 | 42,8 | 40,7 | 38,6 | 36,6 | 34,5 |
| 21 | Butterfett ... | 0 | 2,6 | 7,7 | 12,8 | 17,8 | 22,9 | 28,9 | 33,1 | 38,2 | 43,3 | 48,4 |
| | Cocosfett .... | 58,0 | 55,9 | 53,8 | 51,8 | 49,7 | 47,6 | 45,6 | 43,5 | 41,1 | 39,3 | 37,3 |
| 22 | Butterfett ... | 0 | 2,5 | 7,5 | 12,6 | 17,7 | 22,8 | 27,9 | 33,0 | 38,1 | 43,2 | 48,3 |
| | Cocosfett .... | 60,7 | 58,7 | 56,6 | 54,5 | 52,4 | 50,4 | 48,3 | 46,2 | 44,2 | 42,1 | 40,0 |
| 23 | Butterfett ... | 0 | 2,3 | 7,4 | 12,5 | 17,6 | 22,7 | 27,8 | 32,9 | 38,0 | 43,1 | 48,1 |
| | Cocosfett .... | 63,5 | 61,4 | 59,4 | 57,3 | 55,2 | 53,1 | 51,1 | 49,0 | 46,9 | 44,9 | 42,3 |
| 24 | Butterfett ... | 0 | 2,2 | 7,3 | 12,4 | 17,5 | 22,6 | 27,7 | 32,8 | 37,8 | 42,9 | 48,0 |
| | Cocosfett .... | 66,2 | 64,2 | 62,1 | 60,0 | 58,0 | 55,9 | 53,8 | 51,8 | 49,7 | 47,6 | 45,5 |
| 25 | Butterfett ... | 0 | 2,1 | 7,2 | 12,3 | 17,4 | 22,5 | 27,5 | 32,6 | 37,7 | 42,8 | 47,9 |
| | Cocosfett .... | 69,0 | 66,9 | 64,9 | 62,8 | 60,7 | 58,7 | 56,6 | 54,5 | 52,4 | 50,4 | 48,3 |
| 26 | Butterfett ... | 0 | 2,0 | 7,1 | 12,2 | 17,2 | 22,3 | 27,4 | 32,5 | 37,6 | 42,7 | 47,8 |
| | Cocosfett .... | 71,8 | 69,7 | 67,6 | 65,6 | 63,5 | 61,4 | 59,4 | 57,3 | 55,2 | 53,1 | 51,1 |
| 27 | Butterfett ... | 0 | 1,9 | 6,9 | 12,0 | 17,1 | 22,2 | 27,3 | 32,4 | 37,5 | 42,6 | 47,7 |
| | Cocosfett .... | 74,5 | 72,5 | 70,4 | 68,3 | 66,2 | 64,2 | 62,1 | 60,0 | 58,0 | 55,9 | 53,8 |
| 28 | Butterfett ... | 0 | 1,7 | 6,8 | 11,9 | 17,0 | 22,1 | 27,2 | 32,3 | 37,4 | 42,5 | 47,6 |
| | Cocosfett .... | 77,3 | 75,2 | 73,2 | 71,1 | 69,0 | 66,9 | 64,9 | 62,8 | 60,7 | 58,7 | 56,6 |
| 29 | Butterfett ... | 0 | 1,6 | 6,7 | 11,8 | 16,9 | 22,0 | 27,1 | 32,2 | 37,2 | 42,3 | 47,4 |
| | Cocosfett .... | 80,0 | 78,0 | 75,9 | 73,8 | 71,8 | 69,7 | 67,6 | 65,6 | 63,5 | 61,4 | 59,3 |
| 30 | Butterfett ... | 0 | 1,5 | 6,6 | 11,7 | 16,8 | 21,9 | 26,9 | 32,0 | 37,1 | 42,2 | 47,3 |
| | Cocosfett .... | 82,8 | 80,7 | 78,7 | 76,6 | 74,5 | 72,5 | 70,4 | 68,3 | 66,2 | 64,2 | 62,1 |
| 31 | Butterfett ... | 0 | 1,4 | 6,5 | 11,6 | 16,6 | 21,7 | 26,8 | 31,9 | 37,0 | 42,1 | 47,2 |
| | Cocosfett .... | 85,6 | 83,5 | 81,4 | 79,4 | 77,3 | 75,2 | 73,2 | 71,1 | 69,0 | 66,9 | 64,9 |
| 32 | Butterfett ... | 0 | 1,3 | 6,3 | 11,4 | 16,5 | 21,6 | 26,7 | 31,8 | 36,9 | 42,0 | 47,1 |
| | Cocosfett .... | 88,3 | 86,3 | 84,2 | 82,1 | 80,0 | 78,0 | 75,9 | 73,8 | 71,8 | 69,7 | 67,6 |
| 33 | Butterfett ... | 0 | 1,1 | 6,2 | 11,3 | 16,4 | 21,5 | 26,6 | 31,7 | 36,8 | 41,9 | 46,9 |
| | Cocosfett .... | 91,1 | 89,0 | 87,0 | 84,9 | 82,8 | 80,7 | 78,7 | 76,6 | 74,5 | 72,5 | 70,4 |
| 34 | Butterfett ... | 0 | 1,0 | 6,1 | 11,2 | 16,3 | 21,4 | 26,5 | 31,6 | 36,6 | 41,7 | 46,8 |
| | Cocosfett .... | 93,8 | 91,8 | 89,7 | 87,6 | 85,6 | 83,5 | 81,4 | 79,4 | 77,3 | 75,2 | 73,1 |
| 35 | Butterfett ... | 0 | 0,9 | 6,0 | 11,1 | 16,2 | 21,3 | 26,3 | 31,4 | 36,5 | 41,6 | 46,7 |
| | Cocosfett .... | 96,6 | 94,5 | 92,5 | 90,4 | 88,3 | 86,3 | 84,2 | 82,1 | 80,0 | 78,0 | 75,9 |
| 36 | Butterfett ... | 0 | 0,8 | 5,9 | 11,0 | 16,0 | 21,1 | 26,2 | 31,3 | 36,4 | 41,5 | 46,6 |
| | Cocosfett .... | 99,4 | 97,3 | 95,2 | 93,2 | 91,1 | 89,0 | 87,0 | 84,9 | 82,8 | 80,7 | 78,7 |
| 37 | Butterfett ... | 0 | 0,7 | 5,7 | 10,8 | 15,9 | 21,0 | 26,1 | 31,2 | 36,3 | 41,4 | 46,5 |
| | Cocosfett .... | (100) | 100 | 98,0 | 95,9 | 93,8 | 91,8 | 89,7 | 87,6 | 85,6 | 83,5 | 81,4 |

## Tabelle II.

### Interpolationstafel.

| Restzahl | Fett | Buttersäurezahl 0,0 % | 0,1 % | 0,2 % | 0,3 % | 0,4 % | 0,5 % | 0,6 % | 0,7 % | 0,8 % | 0,9 % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,0 | Butterfett . . | + 0,0 | + 0,5 | + 1,0 | + 1,5 | + 2,0 | + 2,5 | + 3,0 | + 3,6 | + 4,1 | + 4,6 |
| | Cocosfett . . | + 0,2 | − 0,2 | − 0,4 | − 0,6 | − 0,8 | − 1,0 | − 1,2 | − 1,4 | − 1,6 | − 1,9 |
| 0,1 | Butterfett . . | 0,0 | + 0,5 | + 1,0 | + 1,5 | + 2,0 | + 2,5 | + 3,0 | + 3,5 | + 4,1 | + 4,6 |
| | Cocosfett . . | + 0,3 | + 0,1 | − 0,1 | − 0,3 | − 0,5 | − 0,7 | − 0,9 | − 1,1 | − 1,3 | − 1,6 |
| 0,2 | Butterfett . . | 0,0 | + 0,5 | + 1,0 | + 1,5 | + 2,0 | + 2,5 | + 3,0 | + 3,5 | + 4,0 | + 4,6 |
| | Cocosfett . . | + 0,6 | + 0,4 | + 0,1 | − 0,1 | − 0,3 | − 0,5 | − 0,7 | − 0,9 | − 1,1 | − 1,3 |
| 0,3 | Butterfett . . | 0,0 | + 0,5 | + 1,0 | + 1,5 | + 2,0 | + 2,5 | + 3,0 | + 3,5 | + 4,0 | + 4,5 |
| | Cocosfett . . | + 0,8 | + 0,6 | + 0,4 | + 0,2 | 0,0 | − 0,2 | − 0,4 | − 0,6 | − 0,8 | − 1,0 |
| 0,4 | Butterfett . . | 0,0 | + 0,5 | + 1,0 | + 1,5 | + 2,0 | + 2,5 | + 3,0 | + 3,5 | + 4,0 | + 4,5 |
| | Cocosfett . . | + 1,1 | + 0,9 | + 0,7 | + 0,5 | + 0,3 | 0,0 | − 0,2 | − 0,4 | − 0,6 | − 0,7 |
| 0,5 | Butterfett . . | − 0,1 | + 0,5 | + 1,0 | + 1,4 | + 2,0 | + 2,5 | + 3,0 | + 3,5 | + 4,0 | + 4,5 |
| | Cocosfett . . | + 1,4 | + 1,2 | + 1,0 | + 0,8 | + 0,6 | + 0,3 | + 0,1 | − 0,1 | − 0,3 | − 0,5 |
| 0,6 | Butterfett . . | − 0,1 | + 0,4 | + 0,9 | + 1,4 | + 2,0 | + 2,5 | + 3,0 | + 3,5 | + 4,0 | + 4,5 |
| | Cocosfett . . | + 1,8 | + 1,4 | + 1,2 | + 1,0 | + 0,8 | + 0,6 | + 0,4 | + 0,2 | 0,0 | − 0,2 |
| 0,7 | Butterfett . . | − 0,1 | + 0,4 | + 0,9 | + 1,4 | + 1,9 | + 2,5 | + 3,0 | + 3,5 | + 4,0 | + 4,5 |
| | Cocosfett . . | + 1,9 | + 1,7 | + 1,5 | + 1,3 | + 1,1 | + 0,9 | + 0,7 | + 0,5 | + 0,3 | + 0,1 |
| 0,8 | Butterfett . . | − 0,1 | + 0,4 | + 0,9 | + 1,4 | + 1,9 | + 2,4 | + 3,0 | + 3,5 | + 4,0 | + 4,5 |
| | Cocosfett . . | + 2,2 | + 2,0 | + 1,8 | + 1,6 | + 1,4 | + 1,2 | + 1,0 | + 0,8 | + 0,6 | + 0,4 |
| 0,9 | Butterfett . . | − 0,1 | + 0,4 | + 0,9 | + 1,4 | + 1,9 | + 2,4 | + 2,9 | + 3,5 | + 4,0 | + 4,5 |
| | Cocosfett . . | + 2,5 | + 2,3 | + 2,1 | + 1,9 | + 1,7 | + 1,4 | + 1,2 | + 1,0 | + 0,8 | + 0,6 |

## Tabelle III.

Berechnung des Gehaltes an Butterfett und Cocosfett in Prozent auf Grund der mittleren Zusammensetzung. Für Buttersäurezahlen 10—20.

| Restzahl | Fett | Buttersäurezahl 10 % | 11 % | 12 % | 13 % | 14 % | 15 % | 16 % | 17 % | 18 % | 19 % | 20 % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5 | Butterfett . . . | 50,0 | 55,0 | 60,0 | 65,0 | 70,0 | 75,0 | 80,0 | 85,0 | 90,0 | 95,0 | 100 |
| | Cocosfett . . . . | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 6 | Butterfett . . . | 50,0 | 55,0 | 60,0 | 65,0 | 70,0 | 75,0 | 80,0 | 85,0 | 90,0 | 95,0 | 100 |
| | Cocosfett . . . . | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | Butterfett . . . | 50,0 | 55,0 | 60,0 | 65,0 | 70,0 | 75,0 | 80,0 | 85,0 | 90,0 | 95,0 | 100 |
| | Cocosfett . . . . | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 8 | Butterfett . . . | 49,9 | 55,0 | 60,0 | 65,0 | 70,0 | 75,0 | 80,0 | 85,0 | 90,0 | 95,0 | 100 |
| | Cocosfett . . . . | 1,4 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 9 | Butterfett . . . | 49,8 | 54,9 | 60,0 | 65,0 | 70,0 | 75,0 | 80,0 | 85,0 | 90,0 | 95,0 | 100 |
| | Cocosfett . . . . | 4,1 | 2,1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

Fortsetzung von Tabelle III.

| Reichert-Meißl-Zahl | Fett | Buttersäurezahl | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 |
| | | % | % | % | % | % | % | % | % | % | % | % |
| 10 | Butterfett ... | 49,7 | 54,8 | 59,9 | 65,1 | 70,0 | 75,0 | 80,0 | 85,0 | 90,0 | 95,0 | 100 |
| | Cocosfett .... | 6,9 | 4,8 | 2,8 | 0,7 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 11 | Butterfett ... | 49,6 | 54,7 | 59,8 | 64,9 | 69,9 | 75,0 | 80,0 | 85,0 | 90,0 | 95,0 | 100 |
| | Cocosfett .... | 9,7 | 7,6 | 5,5 | 3,5 | 1,4 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 12 | Butterfett ... | 49,5 | 54,6 | 59,6 | 64,7 | 69,8 | 74,9 | 80,0 | 85,0 | 90,0 | 95,0 | 100 |
| | Cocosfett .... | 12,4 | 10,4 | 8,3 | 6,2 | 4,1 | 2,1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 13 | Butterfett ... | 49,3 | 54,4 | 59,5 | 64,6 | 69,7 | 74,8 | 79,9 | 85,0 | 90,0 | 95,0 | 100 |
| | Cocosfett .... | 15,2 | 13,1 | 11,0 | 9,0 | 6,9 | 4,8 | 2,8 | 0,7 | 0 | 0 | 0 |
| 14 | Butterfett ... | 49,2 | 54,3 | 59,4 | 64,5 | 69,6 | 74,7 | 79,8 | 84,9 | 90,0 | 95,0 | 100 |
| | Cocosfett .... | 17,9 | 15,9 | 13,8 | 11,7 | 9,7 | 7,6 | 5,5 | 3,5 | 1,4 | 0 | 0 |
| 15 | Butterfett ... | 49,1 | 54,2 | 59,3 | 64,4 | 69,5 | 74,6 | 79,6 | 84,7 | 89,8 | 94,9 | 100 |
| | Cocosfett .... | 20,7 | 18,6 | 16,6 | 14,5 | 12,4 | 10,4 | 8,3 | 6,2 | 4,1 | 2,1 | 0 |
| 16 | Butterfett ... | 49,0 | 54,1 | 59,2 | 64,3 | 69,3 | 74,4 | 79,5 | 84,6 | 89,7 | 94,8 | 99,9 |
| | Cocosfett .... | 23,5 | 21,4 | 19,3 | 17,3 | 15,2 | 13,1 | 11,0 | 9,0 | 6,9 | 4,8 | 2,8 |
| 17 | Butterfett ... | 48,9 | 54,0 | 59,0 | 64,1 | 69,2 | 74,3 | 79,4 | 84,5 | 89,6 | 94,7 | 99,7 |
| | Cocosfett .... | 26,2 | 24,2 | 22,1 | 20,0 | 17,9 | 15,9 | 13,8 | 11,2 | 9,7 | 7,6 | 5,5 |
| 18 | Butterfett ... | 48,7 | 53,8 | 58,9 | 64,0 | 69,1 | 74,2 | 79,3 | 84,4 | 89,5 | 94,6 | 99,6 |
| | Cocosfett .... | 29,0 | 26,9 | 24,8 | 22,8 | 20,7 | 18,6 | 16,6 | 14,5 | 12,4 | 10,4 | 8,3 |
| 19 | Butterfett ... | 48,6 | 53,7 | 58,8 | 63,9 | 69,0 | 74,1 | 79,2 | 84,3 | 89,3 | 94,4 | 99,5 |
| | Cocosfett .... | 31,7 | 29,7 | 27,6 | 25,5 | 23,5 | 21,4 | 19,3 | 17,3 | 15,2 | 13,1 | 11,0 |
| 20 | Butterfett ... | 48,5 | 53,6 | 58,7 | 63,8 | 68,9 | 74,0 | 79,0 | 84,1 | 89,2 | 94,3 | 99,4 |
| | Cocosfett .... | 34,5 | 32,4 | 30,4 | 28,3 | 26,2 | 24,2 | 22,1 | 20,0 | 17,9 | 15,9 | 13,8 |
| 21 | Butterfett ... | 48,4 | 53,5 | 58,6 | 63,7 | 68,7 | 73,8 | 78,9 | 84,0 | 89,1 | 94,2 | 99,3 |
| | Cocosfett .... | 37,3 | 35,2 | 33,1 | 31,1 | 29.0 | 26,9 | 24,8 | 22,8 | 20,7 | 18,6 | 16,6 |
| 22 | Butterfett ... | 48,3 | 53,4 | 58,4 | 63,5 | 68,6 | 73,7 | 78,8 | 83,9 | 89,0 | 94,1 | 99,1 |
| | Cocosfett .... | 40,0 | 38,0 | 35,9 | 33,8 | 31,7 | 29,7 | 27,6 | 25,5 | 23,5 | 21,4 | 19,3 |
| 23 | Butterfett ... | 48,1 | 53,2 | 58,3 | 63,4 | 68,5 | 73,6 | 78,7 | 83,8 | 88,9 | 94,0 | 99,0 |
| | Cocosfett .... | 42,3 | 40,7 | 38,6 | 36,6 | 34,5 | 32,4 | 30,4 | 28,3 | 26,2 | 24,2 | 22,1 |
| 24 | Butterfett ... | 48,0 | 53,1 | 58,2 | 63,3 | 68,4 | 73,5 | 78,6 | 83,7 | 88,7 | 93,8 | 98,9 |
| | Cocosfett .... | 45,5 | 43,5 | 41,4 | 39,3 | 37,3 | 35,2 | 33,1 | 31,1 | 29,0 | 26,9 | 24,8 |
| 25 | Butterfett ... | 47,9 | 53,0 | 58,1 | 63,2 | 68,3 | 73,4 | 78,4 | 83,5 | 88,6 | 93,7 | 98,8 |
| | Cocosfett .... | 48,3 | 46,2 | 44,2 | 42,1 | 40,1 | 38,0 | 35,9 | 33,8 | 31,7 | 29.7 | 27,6 |
| 26 | Butterfett ... | 47,8 | 52,9 | 58,0 | 63,1 | 68,1 | 73,2 | 78,3 | 83,4 | 88,5 | 93,6 | 98,7 |
| | Cocosfett .... | 51,1 | 49,0 | 46,9 | 44,9 | 42,8 | 40,7 | 38,6 | 36,6 | 34,5 | 32,4 | 30,4 |
| 27 | Butterfett ... | 47,7 | 52,8 | 57,8 | 62,9 | 68,0 | 73,1 | 78,2 | 83,3 | 88,4 | 93,5 | 98,6 |
| | Cocosfett .... | 53,8 | 51,8 | 49,7 | 47,6 | 45,6 | 43,5 | 41,4 | 39,3 | 37,3 | 35,2 | 33,1 |
| 28 | Butterfett ... | 47,6 | 52,6 | 57,7 | 62,8 | 67,9 | 73,0 | 78,1 | 83,2 | 88,3 | 93,4 | 98,4 |
| | Cocosfett .... | 56,6 | 54,4 | 52,4 | 50,4 | 48,3 | 46,2 | 44,2 | 42,1 | 40,0 | 38,0 | 35,9 |

R. Dias da Silva[1]) fand, daß pflanzliche und tierische Öle mit dem Sulfomolybdänreagens von G. Denigès[2]), das zum Nachweis von

[1]) Rev. Soc. brasil. Quim. **6**, 59 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 1879 (1938). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **75**, 426 (1928).

Arsenat und Phosphat Verwendung findet, eine blaue Färbung liefern. Mineralöle geben dagegen erst nach etwa 110 Minuten eine Färbung, sodaß die Reaktion zur Unterscheidung von mineralischen und verseifbaren Ölen herangezogen werden kann. Das Reagens liefert gleichfalls mit Formaldehyd und anderen reduzierenden Aldehyden sowie mit Glycerin eine positive Reaktion.

W. H. Curtin bzw. K. H. Clough[1]) empfehlen zur Bestimmung des Ölgehaltes von Ölsand, Baumwollsaatöl, Ölkuchen usw. die Extraktion mittels eines besonderen Apparates, der dem Soxhletapparat ähnelt, nur daß die extrahierte Ölmenge an der Volumzunahme der Flüssigkeit gemessen wird. Der Flüssigkeitsbehälter ist deshalb mit einer Skala versehen.

Die Internationale Kommission zum Studium der Fettsubstanzen[2]) hat zwei Berichte über Fettuntersuchungsmethoden herausgegeben, aus denen folgendes hervorzuheben ist: Bestimmung des Unverseifbaren. a) mit Petroläther: Genau 5 *g* Fett werden mit 50 *ccm* einer alkoholischen etwa 2 n-Kalilauge am Rückflußkühler 1 Stde. verseift. Danach setzt man durch den Kühler 50 *ccm* destilliertes Wasser zu, mischt, läßt erkalten und gibt die Flüssigkeit restlos in eine Dekantierampulle, indem man mehrmals mit im ganzen 50 *ccm* Petroläther nachwäscht. Man rührt den Inhalt der Ampulle kräftig 1 Min. lang um und überläßt dann der Ruhe, bis die beiden Schichten sich getrennt haben. Dann dekantiert man die Ätherlösung in eine zweite Ampulle und behandelt die Seifenlösung von neuem mit 50 *ccm* Petroläther. Emulsionen werden durch Alkohol oder konz. Kalilauge zerstört. Man gießt dann wieder ab und behandelt ein drittes Mal mit 50 *ccm* Petroläther. Die vereinigten Petrolätherauszüge werden dreimal nacheinander mit 50 *ccm* 50%igem Alkohol gewaschen. Die Petrolätherauszüge werden dann eingedunstet, der Rückstand wird in eine gewogene Schale bis zur Konstanz (Differenz zweier Wägungen $< 0{,}1\%$) bei 100° getrocknet. Um sicher zu sein, daß keine Seife mitgewogen worden ist, verascht man den Rückstand und bestimmt, wenn Asche zurückbleibt, deren Alkalität durch Titration mittels 0,1 n-Salzsäure bei Gegenwart von Methylorange. Für 1 *ccm* 0,1 n-Salzsäure sind 0,032 *g* Kaliseife von dem oben erhaltenen Rückstand abzuziehen.

b) mit Äthyläther: Die Behandlung wird in ähnlicher, nur wenig von a) abweichender Weise vorgenommen. — Außerdem werden folgende Bestimmungen in den Berichten genauer behandelt: Die Bestimmung des Wassers bzw. der bei 105° flüchtigen Stoffe; die Bestimmung der Verunreinigungen, der Asche, der Acidität, der Dichte, der Refraktion; die Darstellung der unlöslichen Fettsäuren; die Bestimmung der Verseifungszahl, der Jodzahl, der Hydroxylzahl, der Oxysäuren, der Polybromidzahl. Ferner wird die Untersuchung von Seifen festgelegt. Die geschilderten Methoden weichen nur wenig von deutschen Verfahren ab.

---

[1]) A. P. 2095056 (1934); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 1264 (1938). — [2]) Rapport de la Commission internationale pour l'étude des Matières Grasses 1936 und 1938.

Eine meso-, d. h. halbmikroanalytische Bestimmung der Rhodanzahl beschreiben H. P. Kaufmann und L. Hartweg[1]). Bei kleinen und mittelgroßen Jodzahlen beträgt die Einwirkungszeit 4 Stdn., bei Leinöl liegt sie weniger günstig; man braucht immer noch 12 Stdn. *Notwendige Reagenzien:* 0,1 n-Rhodanlösung; eine Mischung von 600,0 *ccm* Eisessig, 300,0 *ccm* Tetrachlorkohlenstoff (über Phosphorpentoxyd destilliert), 100,0 *ccm* Essigsäureanhydrid; 10%ige Kaliumjodidlösung. — *Arbeitsvorschrift:* Man wägt 0,01 bis 0,03 *g* Fett in einem Miniaturbecherglas ab, bringt es auf einen Trichter und spült es mit dem Lösungsmittel quantitativ in einen Jodzahlkolben. Man gibt dann 10 *ccm* 0,1 n-Rhodanlösung (bei Leinöl und ähnlichen Fetten 20 *ccm*) zu und läßt 4 bzw. 12 Stdn. im Dunkeln stehen. Hierauf gießt man unter kräftigem Schütteln in einem Guß 10 *ccm* (bzw. 20 *ccm*) 10%ige Kaliumjodidlösung zu und titriert mit 0,05 n-Thiosulfatlösung mittels Feinbürette. Während der Bestimmung läßt man als Blindversuch 10 bzw. 20 *ccm* 0,1 n-Rhodanlösung mit der verwendeten Lösungsmittelmenge stehen und titriert nach dem Hauptversuch. Die Rhodanzahl (Rhz) berechnet sich aus folgender Gleichung: $\text{Rhz} = \frac{1{,}269 \cdot (a - b)}{e}$, in der e die Einwage in Gramm, a die verbrauchten Kubikzentimeter 0,05 n-Thiosulfatlösung im Blindversuch und b die verbrauchten Kubikzentimeter 0,05 n-Thiosulfatlösung im Hauptversuch bedeutet.

N. Rubinski und M. Barmitschewa[2]) bestimmen den Ölgehalt von Leinsamen mittels Refraktometers in der Weise, daß sie 200 *g* vermahlene Substanz auf eine Glasscheibe streuen, von verschiedenen Stellen 1,2—1,5 *g* entnehmen und diese Menge mit 1 *g* gewaschenem Sand 3 Min. verreiben. Dann gibt man 7—8 *g* Monobromnaphthalin zu und filtriert die gesamte Menge. Die Werte weichen gegen die Extraktionsmethode 0,01 bis 0,27 % ab.

Eine verbesserte Methode zur Bestimmung der Oxysäuren beschreiben P. G. Hafner, R. H. Swinney und E. O. West[3]). Die Verfasser haben die Bestimmung der Acetylzahl der Fette verbessert.

Eine Methode zur Beurteilung der Größe der Wassertröpfchen in Butter empfehlen Söncke Knudsen und A. Sörensen[4]). Sie beruht darauf, daß die kleinen Wassertröpfchen der Butter ein gegen eine frische Schnittfläche gepreßtes Filtrierpapier nicht befeuchten, während große Tropfen einen deutlichen Fleck hinterlassen. Durch Zusatz eines geeigneten Farbstoffes wie Bromphenolblau wird der Fleck gut sichtbar und haltbar. Als Filtrierpapier verwenden die Verfasser das Papier Nr. 602 extrahart von Schleicher & Schüll, das in eine Lösung von Bromphenolblau (100 *ccm* Alkohol, 1 *ccm* n-Salzsäure, 0,25 *g* Bromphenolblau) getaucht wird. Danach wird das Papier an der Luft getrocknet. Die Probe wird wie folgt vorgenommen: Man erzeugt in der Butter mittels eines Messers eine frische Schnittfläche

[1]) Fette u. Seifen **45**, 346 (1938). — [2]) Öl- u. Fett-Ind. (russ.) **13**, Nr. 3, 32 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 1493 (1938). — [3]) Journ. of Biol. Chem. **116**, 691 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3548 (1937). — [4]) Fette u. Seifen **45**, 669 (1938).

und legt ein etwa 30 *qcm* großes Stück des Indikatorpapieres darauf, indem man das Papier andrückt, ohne die Buttermasse zu verschieben. Nach $^1/_2$ Min. nimmt man ab und beseitigt etwa anhaftende Butter. Die größeren Flüssigkeitstropfen der Butter erzeugen dabei blaue Flecken auf dem Papier, die man auf einer Fläche von 20 *qcm* mit Hilfe einer in Quadratmillimeter geteilten Glasplatte ausmißt und in Prozenten der ausgemessenen Papierfläche angibt.

A. Bömer und B. Hagemann[1]) weisen darauf hin, daß die von M. Vitoux und C. F. Muttelet[2]) vorgeschlagene Auswertung des Schmelzpunktdifferenzverfahrens bedenklich ist. Nicht der Ausdruck Sg +d, sondern der Wert Sg +2 d, wie ihn A. Bömer vorgeschlagen hat, ist für die Beurteilung maßgebend. Dementsprechend ist als Grenzwert dieses Ausdrucks nicht die Zahl 68, sondern 71 anzusehen. Die Verfasser konnten im übrigen keine wesentlichen Unterschiede bei der Anwendung des Verfahrens auf neutralisierte und nicht neutralisierte Fette feststellen.

Mit dem Einfluß von Milch und Salz auf das Verderben von Margarine haben sich H. Schmalfuß und Helene Schmalfuß[3]) befaßt. Bei weitem am stärksten wurde die Haltbarkeit durch Milch (ohne Salz) beeinträchtigt, sowohl hinsichtlich Zusammensetzung, Duftgeschmack als auch Genußfähigkeit. Salz schadete weniger, am wenigsten schadete die Beschaffenheit der Fette. Durch Milchzusatz ohne Salz wird die Margarine seifig, freialdehydig und stark ketonig. Salz bewirkt Peroxydigkeit und Aldehydbildung. Die Ansicht, daß Salz die Haltbarkeit der Margarine erhöhe, ist irrig. Besonders in der heißen Jahreszeit wird man deshalb Margarine aus Cocos- und Palmkernfett ohne Milch und Salz herstellen. — Für sehr geeignet halten die Verfasser die jodometrische Säurezahlbestimmung nach H. P. Kaufmann[4]). Dieses Verfahren ist weit empfindlicher als die alkalimetrische Bestimmung, auch wird die Methode nicht durch Butterfarbe (Azofarbstoffe) gestört.

H. P. Kaufmann und H. Fiedler[5]) geben zum Nachweis von Erucasäure in Fettgemischen bzw. Cruciferenölen folgende *Arbeitsvorschrift* an: 1—2 *g* Fett werden in einem 100 *ccm*-Rundkolben mit 20 *ccm* alkoholischer 2 n-Kalilauge am Rückflußkühler 20 Min. verseift. Aus der Seifenlösung wird der Alkohol verjagt, der Rückstand mit 1000 *ccm* destilliertem Wasser in einen 2 *l*-Kolben gebracht und mit 5 *ccm* 50%iger wäßriger Kalilauge versetzt. Zu der 15—20° warmen, klaren Lösung setzt man so lange 5%ige Kaliumpermanganatlösung zu, bis nach dem Umschütteln eine rotviolette Farbe bestehen bleibt. Nach 5 Min. säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an und entfärbt mittels konz. Natriumbisulfitlösung. Ein bei Anwesenheit von Erucasäure vorhandener Niederschlag von Dioxy-behensäure wird abfiltriert, mehrmals mit Wasser gewaschen und schließlich mit 100 *ccm* heißem, 96%igem Alkohol aufgenommen. Man engt die alkoholische Lösung auf 30 *ccm*

[1]) Fette u. Seifen **45**, 473 (1938). — [2]) Ann. falsific. **13**, 593 (1920) u. **14**, 86 (1921). — [3]) Fette u. Seifen **45**, 479 (1938). — [4]) Studien auf dem Fettgebiet, S. 212 (1935). — [5]) Fette u. Seifen **45**, 465 (1938).

ein und krystallisiert durch Einstellen in Eis die Dioxy-behensäure aus. Der erhaltene Niederschlag wird mit eiskaltem, 96%igem Alkohol in einen Glassintertiegel (1 G 3), in dem sich zum Rühren ein Glasstab befindet, gebracht. Dann wird einmal mit eiskaltem Alkohol und dreimal mit Petroläther gewaschen. Hierauf trocknet man 1 Stde. bei 70—80° im Trockenschrank und bestimmt zur Kontrolle den Schmelzpunkt, erforderlichenfalls nach dem Umkrystallisieren.

E. Glimm, L. Kludzinski und H. Fleischhauer[1]) haben die Frage geprüft, ob sich Diphenylcarbazid zum Nachweis ranziger Fette eignet. Sie fanden, daß Diphenylcarbazid nur zum qualitativen Nachweis der Fettverderbnis geeignet ist, nicht dagegen zur quantitativen Bestimmung. Die Methode leistet gute Dienste bei der Prüfung der Lösungsmittel auf Reinheit.

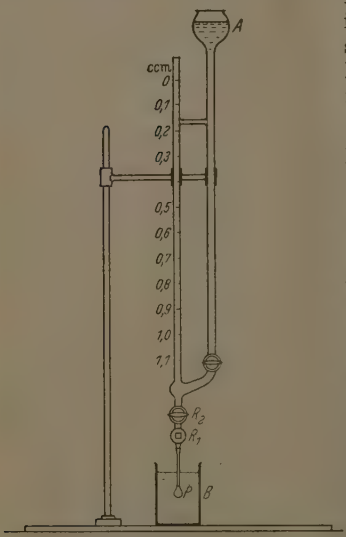


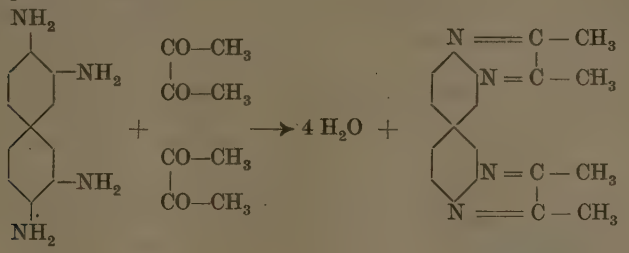
Abb. 7.

Mit der Anwendung der Capillaranalyse bei Fetten haben sich A. Faure und Pallu[2]) befaßt. *Arbeitsvorschrift:* Mittels einer Mikrobürette läßt man von einer Natriumcarbonatlösung (A) 50 Tropfen innerhalb 4 Min. in eine Lösung des zu untersuchenden Fettes in Benzol (B) einfallen (vgl. Abb. 7). Das Volumen, das die 50 Tropfen einnehmen, wird abgelesen. Die Konzentration der Sodalösung wählt man je nach der Natur des Fettes. Die Mikrobürette, die bei P zu einer Capillare ausläuft, hat zwei Hähne ($R_1$ und $R_2$). Hahn $R_1$ dient dazu, das Zutropfen so zu regeln, daß 50 Tropfen in 4 Min. fallen, der Hahn $R_2$ dient dazu, das Zutropfen nach 50 Tropfen zu unterbrechen. Die Spitze der Bürette P taucht in die Fettlösung ein. Zur Herstellung der Fettlösung werden 5 *g* Fett in einem 100 *ccm*-Meßkolben mit Benzol auf die Marke aufgefüllt. Bei Erdnußöl verwendet man eine 0,4%ige Natriumcarbonatlösung. Es zeigt sich, daß 50 Tropfen der Natriumcarbonatlösung bei frischem, sehr gutem Erdnußöl ein Volumen von 0,5 *ccm* einnahmen, während bei ranzigem Öl ein Wert von 0,012 *ccm* erhalten wurde. Bei Olivenöl verwendet man eine 0,1%ige Sodalösung. Mit gutem Olivenöl erhielt man Werte von 0,6 *ccm*, mit ranzigem Öl solche von 0,34 *ccm*.

Mit der Chemie des Butteraromas hat sich J. Pien[3]) befaßt. Aus den Ausführungen ist eine neue Methode zur Bestimmung des

[1]) Fette u. Seifen **45**, 496 (1938). — [2]) Ann. falsific. **31**, 13 (1938). — [3]) Ann. falsific. **30**, 473 (1937).

Diacetyls mittels Diaminobenzidins hervorzuheben. Die Reaktion beruht auf folgendem Schema:




(Diphenylchinoxalin)

Die Reaktion wird wie folgt ausgeführt: 10 *ccm* des Wasserdampfdestillates von Butter werden mit 0,5 *ccm* Diaminobenzidinchlorhydratlösung (2,5%) versetzt. Darauf setzt man nach gründlichem Schütteln 0,5 *ccm* Salzsäure zu und schüttelt weiter kräftig. Bei Anwesenheit von Diacetyl nimmt die Gelbfärbung zu und erreicht nach 1—2 Min. ihr Maximum. Die wäßrige Lösung des Reagenses muß stets frisch bereitet werden. Der Verfasser bereitet die Lösung für einen halben Tag. Ein Blindversuch mit dem Reagens soll keinerlei Färbung zeigen. Der Verfasser colorimetriert die entstandene Gelbfärbung gegen eine Vergleichsskala von Dichromatlösungen (0,05—1,00 *mg* Diacetyl in 10 *ccm* Wasser). Die Skala wird in folgender Weise zusammengesetzt:

| Diacetyl in 10 *ccm* | 1%ige Dichromatlösung | destilliertes Wasser |
|---|---|---|
| *mg* | *ccm* | *ccm* |
| 0,05 | 0,12 | 9,88 |
| 0,10 | 0,18 | 9,82 |
| 0,20 | 0,30 | 9,70 |
| 0,30 | 0,50 | 9,50 |
| 0,40 | 0,75 | 9,25 |
| 0,50 | 1,00 | 9,00 |
| 0,60 | 1,25 | 8,75 |
| 0,70 | 1,50 | 8,50 |
| 0,80 | 1,75 | 8,25 |
| 0,90 | 2,00 | 8,00 |
| 1,00 | 2,25 | 7,75 |

K. H. Bauer und L. Seber[1]) haben die Zusammensetzung des aus Kakaoabfällen gewonnenen Extraktionsfettes und die Zusammensetzung des Kernfettes vergleichenden Untersuchungen unterworfen. Mit Hilfe der Rhodanometrie gelang es den Verfassern, in der Zusammensetzung einiger Extraktionsfette kleine Änderungen zu erkennen, die durch die Raffination bedingt waren. Zur Beurteilung eines Extraktionsfettes empfehlen die Verfasser die Ausführung der Sinnenprobe, die Bestimmung der Säurezahl, des Unverseifbaren, der petrol-

[1]) Fette u. Seifen **45**, 342 (1938).

ätherunlöslichen Gesamtfettsäuren, der Jodzahl und Rhodanzahl der petrolätherlöslichen Gesamtfettsäuren mit Berechnung der Ölsäure, Linolsäure und der gesättigten Fettsäuren nach den von H. P. Kaufmann angegebenen Formeln. Der einzige Wert, der den Nachweis kleiner Mengen Extraktionsfett in Preßbutter gestattet, ist die genaue Bestimmung des Unverseifbaren nach den Vorschlägen von J. Großfeld[1]). Reine Kakaobutter soll danach nicht mehr als 0,49% Unverseifbares aufweisen. Extraktionsfett enthält durchschnittlich 1,5%, Kakaobutter 0,3% Unverseifbares.

Mit der Fettbestimmung in Käse hat sich D. Florentin[2]) befaßt. Der Verfasser empfiehlt folgende einfache und für Serienuntersuchungen geeignete Methode: 2 *g* zerkleinerter Käse werden mit 30 *g* gewaschenem und trockenem Seesand verrieben, 5—6 Stdn. bei 100° im elektrischen Trockenschrank getrocknet und dann zurückgewogen. Nach der Wägung wird die Sandmischung in einem Mörser 10 Min. lang zu einer homogenen Masse verrieben und dann in einem Soxhletapparat mit Äther extrahiert. Der Äther wird aus dem Fettextrakt verdunstet und der Fettrückstand gewogen.

E. Glimm und A. Semma[3]) haben die Frage geprüft, welche o-Oxybenzaldehyde mit Ketonen farbige Komplexe bilden. Sie fanden, daß nur die in Ortho-Stellung substituierten Salicylaldehyde Farbreaktionen liefern. R. Strohecker.

**Bestimmung von Vitaminen.** Eine photoelektrische Bestimmung der Ascorbinsäure mit Hilfe des Phototelegraphs beschreiben Th. Guthe und K. K. Nygaard[4]). Einzelheiten werden zweckmäßig im Original, das auch eine genaue Beschreibung der Apparatur an Hand einer Abbildung enthält, nachgelesen.

Eine Mikrobestimmung von Vitamin C schlagen L. Espil und L. Genevois[5]) vor. Die Methode beruht auf den reduzierenden Eigenschaften von Titanchlorür, das nach der Gleichung:

$$TiCl_3 + HCl = TiCl_4 + H$$

reagiert. *Arbeitsvorschrift:* Zu der zu untersuchenden Lösung gibt man eine Lösung von Dinitrophenylhydrazin $[H_2N.NH.C_6H_3(NO_2)_2]$ in 2 n-Salzsäure. Ein Niederschlag tritt sofort auf, wenn die Ascorbinsäure in ihrer oxydierten Form vorliegt; liegt sie dagegen in der reduzierten Form vor, so dauert die Ausfällung bei 80° 24 Stdn. Die Luftoxydation der Ascorbinsäure scheint durch die Gegenwart von Dinitrophenylhydrazin beschleunigt zu werden. Der Niederschlag wird durch Zentrifugieren oder Filtrieren abgetrennt. Er besteht in der Hauptsache aus einer Mischung von Hydrazonen. Man wäscht mit einer n-Sodalösung aus, wobei die Derivate der Ascorbinsäure in Lösung gehen. Durch einen Kohlensäurestrom fällt man die Lösung nochmals. Die Fällung ist nach 24 Stdn. vollständig. Der zentrifugierte oder abfiltrierte Niederschlag

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **84**, 378 (1931). — [2]) Ann. falsific. **31**, 351 (1938). — [3]) Fette u. Seifen **45**, 500 (1938). — [4]) Journ. Soc. Chem. Ind. **57**, 1195 (1938). — [5]) Bull. Soc. Chim. de France [5] **5**, 1532 (1938).

wird in Methylalkohol derart aufgelöst, daß eine Lösung von etwa 5—10 *mg* in 100 *ccm* entsteht. Die verwendete Titanlösung enthält 2—5 Milliäquivalente Titanchlorür in 2 n-Salzsäure. Die Flüssigkeit muß unter Kohlensäuredruck stehen, sie wird mit einer automatischen Bürette abgemessen. Die Berührung mit Luft ist weitgehend auszuschalten. Der Titer der Lösung wird mittels Ferrisulfats und Dichlor-2-6-phenolindophenols ermittelt. 10 *ccm* der alkoholischen Hydrazonlösung bringt man in einen Kolben und leitet Kohlendioxyd hindurch. Man fügt dann etwa 50 *ccm* der titrierten Titanlösung (etwa 0,002 n) zu und bringt 1 Min. auf 60—70°, ohne den Kohlendioxydstrom zu unterbrechen. Dann setzt man 1 *ccm* Indikator und Ferrisulfat bis zur Rosafärbung zu. $^1/_{1000}$ Millimol Titantrichlorid entspricht 17,7 $\gamma$ Hydrazon und 5,8 $\gamma$ Ascorbinsäure.

H. Fiedler[1]) teilt eine quantitative Bestimmung von Vitamin E bzw. $\alpha + \beta$-Tocopherol in Weizenkeimlingen mit, die von P. Karrer und H. Keller[2]) angegeben worden ist. *Arbeitsvorschrift:* 10 *kg* Weizenkeime werden mit Benzol ausgezogen. Aus dem Extrakt destilliert man das Benzol ab und verseift das zurückbleibende Öl (580 *g*) mit 600 *ccm* methylalkoholischer 4 n-Kalilauge unter Durchleiten von Stickstoff. Man extrahiert dann das verseifte Öl mit Äther und wäscht den Ätherauszug mit Wasser alkalifrei. Darauf trocknet man mit Calciumchlorid und verdampft den Äther. Von dem so gewonnenen Unverseifbaren (etwa 22 *g*) werden 100,0 *mg* in 50 *ccm* 80%igen Alkohol gebracht. 25 *ccm* der so erhaltenen Lösung werden mit 250 *ccm* 80%igem Alkohol verdünnt und bei 50° titriert, indem man feststellt, bei welcher Kubikzentimetermenge einer Gold(III)-chloridlösung die gemessene Potentialdifferenz einen Sprung zeigt. Aus dem Verbrauch an Goldchloridlösung wird der Tocopherolgehalt ermittelt. 3 Mole Tocopherol benötigen 2 Mole GoldIII-chloridlösung.

Mit den Methoden zur Bestimmung von Vitamin A bzw. Carotin in Nahrungsmitteln hat sich L. K. Wolff[3]) befaßt. Die ausführlichen Beschreibungen der Methoden, die von einer tabellarischen Zusammenstellung der Vitamin A-Gehalte bzw. des Carotingehaltes verschiedener Lebensmittel begleitet sind, werden zweckmäßig im Original verfolgt.

L. K. Wolff[4]) berichtet gleichfalls über die Bestimmung von Vitamin D bei einigen Proben von bestrahltem Ergosterin mit Hilfe der Antimontrichloridreaktion. Die Ergebnisse stimmten verhältnismäßig gut mit dem Tierversuch überein. Vitamin A wurde vom Vitamin $D_2$ durch Adsorption an Montanaerde in Benzol abgetrennt.

A. T. Freses[5]) weist darauf hin, daß Vitamin C mit Vanadinreagens, das man aus Vanadiumpentoxyd und Schwefelsäure herstellt, eine charakteristische Farbreaktion liefert. Es tritt zunächst eine blaue

[1]) Fette u. Seifen **45**, 638 (1938). — [2]) Helv. Chimica Acta **21**, 1161 (1938). — [3]) Ztschrft. f. Vitaminforsch. **7**, 227 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 2956 (1938). — [4]) Ztschrft. f. Vitaminforsch. **7**, 277 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 2960 (1938). — [5]) Bol. Soc. quim. Peru **4**, 22 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 3266 (1938).

Farbe auf, die in Grün übergeht. Die Reaktion kann zum Nachweis von Vitamin C herangezogen werden.

K. P. Basu und M. C. Nath[1]) konnten zeigen, daß weder anorganische Ferrosalze noch organische Säuren die titrimetrische Erfassung der Ascorbinsäure stören, daß dagegen organische EisenII-komplexe beider Komponenten die Indophenoltitration stören. Während bei zweibasischen Säuren die Wirkung mit zunehmender Zahl der C-Atome abnimmt, nimmt sie bei Oxysäuren mit zunehmendem Molekulargewicht zu. Die größte Wirkung hat der Citronensäurekomplex. Durch Quecksilberacetat und Schwefelwasserstoff konnten nur 87% des Citronensäurekomplexes entfernt werden. Die beschriebene Störung ist auch bei pflanzlichem Material zu beachten.

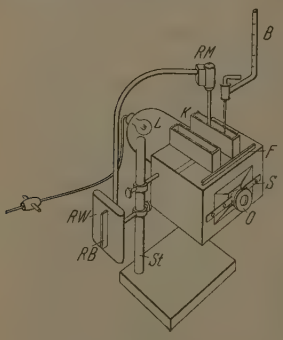



Abb. 8.
Hellige-Vitaminometer nach Dr. Ott.
B = Bürette
RM = Rührer-Motor
RB = Rührer-Batterie
K = Küvetten
L = Lichtquelle
F = Farbscheibe
S = Farb-Skala
O = Okular
St = Stativ
RW = Rührer-Widerstand

Einen neuen Apparat zur Bestimmung von Vitamin C beschreibt M. Ott[2]). Es handelt sich um das Hellige-Vitaminometer nach Dr. Ott, das von der Firma Hellige, Freiburg, zu beziehen ist. Der Apparat ist in Abb. 8 wiedergegeben.

Der Verfasser gibt folgende *Arbeitsvorschrift:* 2,5—10 *g* sachgemäß zerkleinerter Substanz werden in einer Reibschale mit eisenfreiem Quarzsand mit etwa 50 *ccm* 60° warmer 2%iger Metaphosphorsäurelösung verrieben. Der homogene Brei wird zentrifugiert, die Flüssigkeit abgegossen, der Rückstand noch zweimal mit Metaphosphorsäurelösung aufgerührt und wieder zentrifugiert. Die abgegossene Flüssigkeit wird in einem Meßkolben zur Marke aufgefüllt und der Kolben weiterhin mit Normalbenzin gefüllt. Nach dem Durchmischen werden 100 *ccm* Extrakt in einem 200 *ccm*-Meßkolben mit 20 *ccm* 12,5%iger Quecksilberacetatlösung und 20 *ccm* Bleiacetat-Natriumacetatlösung (500 *g* Natriumacetat + 125 *g* Bleiacetat auf 1 *l*) versetzt. Man leitet nunmehr Schwefelwasserstoff ein, bis die überstehende Flüssigkeit klar ist. Dann wird mit Stopfen verschlossen über Nacht stehen gelassen. Hiernach füllt man mit 4%iger Metaphosphorsäurelösung zur Marke auf. Aus 100 *ccm* des Filtrates wird der Schwefelwasserstoff durch Einleiten von sauerstoffreiem Stickstoff oder Kohlensäure entfernt. Eine bestimmte Menge der so erhaltenen Lösung (nicht mehr als 0,3 *mg* Ascorbinsäure enthaltend) wird in eine Küvette gebracht und diese in die rechte Seite des abgebildeten Komparators gestellt. In die linke Küvette kommt gleichfalls die Lösung. Ihr wird eine Farbscheibe

[1]) Journ. Indian Chem. Soc. **15**, 133 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 3266 (1938). — [2]) Angew. Chem. **51**, 537 (1938).

aus hellrosa Glas vorgeschaltet, die den Endpunkt der Titration anzeigt. Künstliches Licht erleichtert die Ablesung. Ein automatischer Kleinrührer sorgt für Mischung. Zur Titration bedient man sich einer Feinbürette. Eine bewegliche Farbskala vor dem Okular ermöglicht es, bei starken Eigenfärbungen die beiden Küvettenfelder gemeinsam durch das passendste Farbfilter zu betrachten. Sobald der Rührer eingesetzt ist, wird zu der rechten Küvette (Abb. 8, S. 186) Farblösung zugegeben, bis die Farbe auf der rechten Seite stärker rosa bzw. dunkler erscheint. 12 *ccm* der Dichlorindophenollösung (250 *mg*/*l*) entsprechen 1 *mg* Ascorbinsäure.

R. Strohecker.

**Untersuchung von Wasser.** Eine neue Mikromethode für die Bestimmung der Sauerstoffaufnahme aus Permanganat beschreiben T. Tomiyama und H. Suetomi[1]). In einem 40 *ccm*-Mikrobecher kocht man 10 *ccm* der zu untersuchenden Probe mit 0,5 *ccm* 1,1 n-Natronlauge, 1,00 *ccm* 0,015 n-Permanganatlösung und einigen Tonstückchen. Nach 10 Min. gibt man 0,2 *ccm* Kaliumjodidlösung und nach dem Abkühlen 0,2 *ccm* Schwefelsäure (1:3) zu. Dann titriert man mit 0,1 n-Thiosulfatlösung.

Zur volumetrischen Bestimmung der Calcium- und Magnesiumsalze wird nach R. A. Schrabstein[2]) der als Magnesiumammoniumphosphat gefällte, durch Waschen von Ammoniak und Chloriden befreite Niederschlag in einem Becherglas mit 30 *ccm* destilliertem Wasser und 20 *ccm* 0,1 n-Silbernitratlösung versetzt. Nach dem Umschütteln wird filtriert und in einem aliquoten Teil (25 *ccm*) der Silberüberschuß nach Volhard zurücktitriert. Die abgebundene Silbernitratmenge, multipliziert mit dem Faktor 1,344, ergibt die in dem angewendeten Volumen vorhandene Magnesiamenge. Calcium fällt man als Oxalat, der Oxalatüberschuß wird mittels 0,1 n-Permanganatlösung ermittelt.

Zur Phosphatbestimmung in Wässern werden nach R. Danet[3]) 10 *ccm* Wasser mit 3 Tropfen Molybdänreagens (1 *g* Ammoniummolybdat, 9 *ccm* destilliertes Wasser, 30 *ccm* 30%ige Schwefelsäure) und 2 Tropfen Zinnreagens (0,1 *g* Zinnchlorür, 5 Tropfen verdünnte Salzsäure, 5 *ccm* destilliertes Wasser) versetzt. Man vergleicht die entstehende, nach 5 Min. ihr Maximum erreichende Blaufärbung mit folgender Farblösung: 5 *ccm* Indigocarminlösung (1:500), 0,8 *ccm* Nigrosinlösung (1:500), 0,1 *ccm* Pikrinsäurelösung (1:100); die Mischung dieser Stoffe wird auf 100 *ccm* aufgefüllt.

Mit der Bestimmung des Radongehaltes in Trinkwässern befassen sich G. J. Sizoo und C. P. Koene[4]). Ein Apparat zu seiner Bestimmung wird beschrieben. Die niedrigsten Radongehalte wurden bei Dünenwässern beobachtet ($0{,}09 \cdot 10^{-10}$ Curie je *l*). Die höchsten Gehalte ($150 \cdot 10^{-10}$ Curie je *l*) zeigten Wässer aus Sandgebieten des inneren Hollands.

Gutenberg-Universität Zoologisches Institut

[1]) Bull. agric. chem. Soc. Japan **13**, 99 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 140 (1938). — [2]) Laboratoriumspraxis (russ.) 1937, S. 37; durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 374 (1938). — [3]) Bull. Biologistes Pharmaciens 1937, S. 512. — [4]) Physica **5**, 215 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 1829 (1938).

R. Kolkwitz[1]) weist darauf hin, daß die Ermittlung der absiebbaren Sink- und Schwebestoffe aus 50 *l* Wasser, die Feststellung der Sichttiefe, der Wasserfarbe und die mikroskopische Prüfung der absiebbaren Stoffe eine wesentliche Ergänzung der gravimetrischen Analyse darstellen. R. Strohecker.

**Untersuchung von Mehl, Teig und Teigwaren.** Mit den Beziehungen zwischen diastatischer Kraft und Gärvermögen einiger australischer Weizenmehle hat sich R. A. Bottomley[2]) befaßt. Herangezogen wurden die Bestimmungen der diastatischen Kraft nach M. J. Blish und R. M. Sandstedt[3]) und nach D. W. Kent-Jones. Zwischen den Werten beider Methoden waren eindeutige Beziehungen nicht feststellbar. Wegen der schnelleren Ausführung und der geringeren Fehlermöglichkeit zieht der Verfasser die Methode von Kent-Jones der anderen vor.

Zur Bestimmung des Glutins in den Mehlen schlägt R. Marinelli[4]) die Extraktion des Mehles mit mechanischem Autoextraktor und die Bestimmung des Stickstoffes nach Kjeldahl vor. Durch Multiplikation des erhaltenen Wertes mit dem Faktor 6,25 berechnet man den Gehalt an trockenem Glutin.

Als Reagens für Mehlbleichmittel wird von A. Calò und F. Muntoni[5]) Kaliumjodid in saurer Lösung vorgeschlagen. Als Reagens für Bromate wird o-Toluidin, für Jodat Ferrosulfat, für Peroxyde Titansulfat und für Benzoylperoxyd Dimethyl-p-phenylendiaminhydrochlorid empfohlen.

J. A. Shellenberger[6]) hat die Röntgenstrahlenphotographie als Hilfsmittel für die Erkennung hinreichend gemischter Teige herangezogen.

Eine einfache Schnellbestimmung des Eigehaltes von Teigwaren mit Hilfe eines titrimetrischen Verfahrens beschreiben R. Strohecker, R. Vaubel und O. Heuser[7]). Danach werden 5,0 *g* der feingemahlenen Teigware, die man durch ein Sieb von 0,3 *mm* Maschenweite gesiebt hat, in einem verschließbaren Kölbchen mit 50 *ccm* einer alkoholischen 0,1 m-Sulfosalicylsäurelösung (25,4137 *g* mit 96%igem Alkohol zu 1 *l* gelöst) während ½ Stde. wiederholt geschüttelt. Hierauf filtriert man durch ein Faltenfilter. 20 *ccm* des klaren Filtrats titriert man ohne Verwendung eines Indikators mit wäßriger 0,1 n-Natronlauge, bis eine schwache Opalescenz erscheint, die sich bald verstärkt. Unter Zugrundelegung der nachfolgenden Zahlen kann der Eigehalt der Teigware errechnet werden:

---

[1]) Kl. Mitt. Ver. Wasser-, Boden-, Lufthyg. **14**, 16 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 2631 (1938). — [2]) Cereal Chemistry **15**, 509 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 3338 (1938). — [3]) Cereal Chemistry **10**, 189 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 1446 (1933). — [4]) Annali Chim. Appl. **28**, 29 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 447 (1938). — [5]) Annali Chim. Appl. **28**, 39 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 447 (1938). — [6]) Cereal Chemistry **15**, 197 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 616 (1938). — [7]) Vorratspflege u. Lebensmittelforsch. **1**, 248 (1938).

| Eizusatz auf 1 *kg* Mehl | Natronlaugeverbrauch für 20 *ccm* Filtrat |
|---|---|
| 2 Ganzei | 1,5 *ccm* |
| 4 „ | 1,0 „ |
| 6 „ | 0,7 „ |
| 2 Eigelb | 2,1 „ |
| 4 „ | 1,4 „ |
| 6 „ | 0,7 „ |

Neben der Schnelligkeit beruht ein Vorteil der Methode darauf, daß sich Lecithinteigwaren wie Wasserware verhalten. — Die auftretende Trübung ist lediglich eine Funktion der Stickstoffsubstanz des Eigelbes.

Über die Bestimmung des $p_H$-Wertes in Teigwaren berichtet P. Duquénois[1]). 10 *g* zerkleinerte Teigwaren werden in einem Becherglas mit 100 *ccm* destilliertem Wasser zum Sieden erhitzt; durch Rühren verhindert man das Anhängen am Boden des Gefäßes und außerdem das Schäumen. Sobald man die Teigwarenstücke mit dem Rührer an der Wand des Becherglases zerdrücken kann, hört man mit dem Kochen auf. Man dekantiert das Kochwasser und filtriert es durch ein 16—18 *cm*-Filter. Man filtriert in einen Meßzylinder. Nach 10 Min. stellt man das filtrierte Volumen fest. In 2—3 *ccm* des Filtrates bestimmt man den $p_H$-Wert mit folgenden drei Indikatoren:

| | Umschlag |
|---|---|
| Bromthymolblau . . . | von 6,0—7,6 |
| Methylrot . . . . . | „ 4,4—6,0 |
| Bromkresolgrün . . . . | „ 3,6—5,2. |

R. Strohecker.

**Untersuchung von Milch und Kondensmilch.** Mit dem Resazurintest haben sich J. A. Keenan, W. D. Barrett und H. Rutan[2]) befaßt. Die Verfasser heben die Vorzüge der Resazurinprobe, insonderheit die gegenüber der Methylenblauprobe ins Gewicht fallende Schnelligkeit hervor. — D. Raffaelli[3]) hat die sog. Chlorwasserstoffkonstante der Milch als Mittel zur Bestimmung zugesetzter alkalischer Substanzen herangezogen. Unter Chlorwasserstoffkonstante versteht der Verfasser die Anzahl Kubikzentimeter 0,1 n-Quecksilbernitratlösung, die nötig sind, um das Chlor-Ion der aus 11 *ccm* Milch erhaltenen Asche zu titrieren. Kuhmilch weist danach Werte von 10,1 bis 13,6, Frauenmilch solche von 10,3 bis 11,7 auf. Wässerung bedingt eine Erniedrigung dieser nur wenig schwankenden Zahl. Sicher sind Wässerungen von mindestens 10% zu erkennen. Der Zusatz aller alkalischen Substanzen wird mit Hilfe dieser Zahl noch empfindlicher erkannt. Die zugesetzten Prozente Natriumcarbonat ergeben sich aus folgender Gleichung:

$$(\text{Chlorwasserstoffkonstante} - 11)/18{,}9 = \%\ Na_2CO_3.$$

Eine vereinfachte Methodik zur Untersuchung von kondensierter Milch teilt A. Maschkowa[4]) mit. Sie bezieht sich vor allem auf

[1]) Ann. falsific. **30**, 412 (1937). — [2]) Journ. Milk Technol. **1**, 22 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 617 (1938). — [3]) Annali Chim. Appl. **28**, 83 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 792 (1938). — [4]) Konserven-, Obst- und Gemüse-Ind. (russ.) 1938, Nr. 1, 36; durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 2665 (1938).

die Bestimmung der Aufbewahrungsfähigkeit. Durch Verdünnen der Kondensmilch mit sterilem, destilliertem Wasser auf eine Saccharosekonzentration von 45—50% trat bei 30° das Bombieren 5—25mal schneller auf als in nicht verdünnter Milch bei gewöhnlicher Temperatur. Der Mangel des Nachdickens wurde am besten bestimmt bei einer Saccharosekonzentration von 50% und bei Aufbewahrung bei 37—46°. Der Mangel des Nachdickens steht in keinem direkten Zusammenhang mit der Steigerung des Säuregrades der Proben. R. Strohecker.

**Untersuchung von Luft und Dampf.** Mit der Bestimmung von Ozon in der Luft hat sich E. Briner[1]) befaßt. Der Verfasser bedient sich als Adsorptionsmittel des Kieselsäuregels und der aktiven Kohle. Die Versuche zeigen, daß das Ozon schon restlos vom Kieselsäuregel zurückgehalten wird, die dahinter geschaltete aktive Kohle ist frei von Ozon. Zur Unterstützung der Adsorption werden die das Kieselsäuregel enthaltenden Röhren (Länge 30—40 *cm*, Durchmesser 2—3 *cm*) in Trockeneis auf — 65 bis — 75° gekühlt.

Zur Bestimmung des Jod- und Bromgehaltes in der atmosphärischen Luft werden nach J. S. Burksser und W. W. Burksser[2]) 200 *l* Luft durch 75 *ccm* 0,02 n-Kalilauge geleitet. Die Lösung dampft man zur Trockne, glüht schwach und nimmt mit Wasser auf. In der Hälfte dieser Lösung werden Brom und Jod mittels Hypochlorits in Gegenwart von Kochsalz und Borsäure zu Bromat bzw. Jodat oxydiert; dann wird die Summe beider Halogene jodometrisch ermittelt. In der zweiten Hälfte der Lösung wird das Jodid mit Chlor zu Jodat oxydiert und der Chlorüberschuß mit Natriumformiat vertrieben. Das Jodat wird wieder jodometrisch erfaßt. Von Jod kann man 0,5—20 $\gamma$, von Brom 1—20 $\gamma$ bestimmen. Am Schwarzen Meer wies die Luft folgende Werte auf: Chlor $21 \times 10^{-6}$%, Brom $1{,}65 \times 10^{-6}$%, Jod $2{,}46 \times 10^{-6}$%.

H. B. Elkins, A. K. Hobby und J. E. Fuller[3]) bestimmen organische Halogenverbindungen als atmosphärische Verunreinigung dadurch, daß sie in einem besonderen Adsorptionsgefäß die Dämpfe in Amylacetat auffangen; dann verbrennt man in einem besonderen Apparat, fängt die Verbrennungsprodukte in verdünnter Natronlauge auf und prüft sie auf Halogen.

W. P. Majewskaja[4]) bestimmt den Schwefelwasserstoff in der Luft mit Hilfe der Methylenblaumethode unter Verwendung von Dimethylphenylendiamin. Danach sind noch 0,13 $\gamma$/*ccm* Schwefelwasserstoff bestimmbar.

Mit der Bestimmung des gelösten Sauerstoffs in kondensiertem Dampf haben sich J. Haslam und G. Moses[5]) befaßt. Das empfohlene Verfahren beruht auf der Oxydation des Manganohydroxyds

[1]) Helv. Chimica Acta **21**, 1218 (1938). — [2]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **10**, 2153 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 125 (1938). — [3]) Journ. industrial Hyg. **19**, 474 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 561 (1938). — [4]) Betriebslaboratorium (russ.) **7**, 181 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 561 (1938). — [5]) Journ. Soc. Chem. Ind. **57**, 344 (1938).

durch den gelösten Sauerstoff, auf der Auflösung in Salzsäure und anschließender o-Tolidin-Reaktion. Einzelheiten werden zweckmäßig im Original nachgelesen. In 1 *l* Kondensdampf wurden 0,001—0,05 *ccm* Sauerstoff ermittelt. R. Strohecker.

**Mit dem Nachweis des echten Pergamentpapieres** befaßt sich E. Bohm[1]). Zur Unterscheidung von Pergamentersatzpapieren wird neben der Kauprobe besonders die Laugenprobe, die Amyloidprobe mit neu vorgeschlagenem Reagens sowie die Schwefelsäureprobe empfohlen. *Arbeitsvorschriften:* 1. Laugeprobe: 2 *qcm* des zu untersuchenden Papieres werden 10 Min. mit 10 *ccm* 0,5 n-Natronlauge im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen verschließt man das Reagensglas mit einem Gummistopfen und schüttelt nunmehr 5 Min. in der Längsrichtung. Hierbei liefert Pergamentersatzpapier einen Faserbrei, während sich Pergamentpapier nicht verändert. 2. Amyloidprobe: Das zu untersuchende Papier, das u. U. entfettet werden muß, wird ½—1 Min. in Jodzinkchloridlösung [1 Teil Jodlösung (5 *g* Jod + 7,5 *g* Kaliumjodid in 1 *l* Wasser) + 1 Teil Zinklösung (50 *g* Zinkchlorid in 50 *ccm* Wasser)] getaucht. Dabei färbt sich Pergamentpapier tiefblauviolett bis blau, Ersatz gelbbräunlich bis hellrotviolett. 3. Schwefelsäureprobe: 2 *qcm* des Papiers werden mit 5 *ccm* konz. Schwefelsäure übergossen. Pergamentersatzpapier färbt sich hierbei rasch tiefbraun und geht innerhalb von 15 Min. mit tiefrotbrauner Farbe in Lösung. Echtes Pergamentpapier färbt sich zunächst hellgelblich bis hellbräunlich und geht innerhalb von 15 Min. mit gleicher Farbe in Lösung. Gebleichtes Ersatzpapier verhält sich wie echtes Pergamentpapier. R. Strohecker.

**Zum Nachweis von aufgeschlossenem Milcheiweiß in Wurstwaren** entwässern A. Schneck und M. Ziegler[2]) die Masse zunächst mit absolutem Alkohol und extrahieren sie mit Äther. Die so behandelte Masse wird dann mit warmem Wasser 3 Stdn. bei 60° gequollen. Hierauf behandelt man weitere 3 Stdn. bei Zimmertemperatur mit Kalkmilch. Das hierbei herausgelöste Milcheiweiß wird aus der abzentrifugierten Lösung mittels Essigsäure gefällt und nach Kjeldahl verascht. Der Berechnung des Milcheiweißzusatzes wird ein durchschnittlicher Caseingehalt des Eiweißes von 75% zugrunde gelegt. 0,3% Milcheiweiß sind danach auch noch in Rohwürsten sicher zu erkennen.
R. Strohecker.

**Mit der Deutung chemischer Analysen von Konserven und Marmeladen** hat sich J. W. Sale[3]) befaßt. Der Verfasser berechnet aus dem Aschegehalt der Konserve und demjenigen der Rohfrucht die angewendete Fruchtmenge. R. Strohecker.

**Untersuchung von Kohlenhydraten und kohlenhydrathaltigen Substanzen.** Mit der Analyse von Kohlenhydratgemischen haben sich

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **76**, 362 (1938). — [2]) Vorratspflege u. Lebensmittelforsch. **1**, 494 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 3338 (1938). — [3]) Fruit Prod. Journ. Americ. Vinegar Ind. **17**, 331, 347 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 3334 (1938).

B. P. Ljubin und S. L. Dikanskaja[1]) befaßt. Die Verfasser fanden, daß bei der Analyse von Saccharose-Stärke-Gemischen mittels starker und schwacher Hydrolyse deshalb so niedrige Stärkewerte erhalten werden, weil die aus Saccharose entstehende Fructose während der Stärkehydrolyse zersetzt wird. Desgleichen führt die jodometrische Glucosebestimmung nach R. Willstätter zu fehlerhaften Ergebnissen, da die Zersetzungsprodukte der Fructose mit Jod reagieren. Führt man die Analyse nach untenstehender Vorschrift durch, so kann die Stärkemenge (K) nach folgender Gleichung aus dem Prozentgehalt der reduzierenden Zucker nach 1½stündiger Hydrolyse (b) und aus dem Prozentgehalt an Saccharose (a) berechnet werden:

$$K = (b - 0{,}87a).0{,}9.$$

*Arbeitshinweis:* Die Salzsäurekonzentration soll 3—3,5%, die Hydrolysendauer 1½ Stdn. betragen. Der Kolben wird in ein Wasserbad derart getaucht, daß das Flüssigkeitsniveau außen und innen gleich ist. In Milch bestimmt man die Lactose neben Saccharose zweckmäßig auch jodometrisch nach Entfernung des Eiweißes in dem Karretzserum. Bei Trocken- und Kondensmilch darf man den gesamten Jodverbrauch nicht ausschließlich der Reduktion der Lactose zuschreiben, da sich bei der Verarbeitung Invertzucker gebildet haben könnte. Ist dies der Fall dann müssen Lactose und Invertzucker vorher getrennt werden.

Einen Beitrag zur Bestimmung der Ranzigkeit in stärkehaltigen Nahrungsmitteln haben H. Schmidt-Hebbel und Rosa Medvinsky[2]) geliefert. Die Verfasser haben verschiedene Methoden miteinander verglichen. Ein Teil der Verfahren beruht auf der Feststellung der Ranzigkeit des in diesen Lebensmitteln vorhandenen Fettes, ein anderer Teil auf der Ermittelung der Zersetzung der vorhandenen Eiweißstoffe. Die Ranzigkeit wurde durch das Verfahren von J. Berlie[3]) festgestellt, die Zersetzung der Eiweißstoffe nach dem Verfahren von J. Ibarra[4]). Nach J. Berlie wird das Fett mittels 40 *ccm* einer Mischung von 40 *ccm* Chloroform, 30 *ccm* wasserfreiem Äther und 30 *ccm* Alkohol extrahiert. Die erhaltene Fettlösung wird in einem 50 *ccm*-Jodzahlkolben mit 5 *ccm* Kaliumjodidlösung (5 *g* Kaliumjodid +200 *ccm* Alkohol +50 *ccm* Wasser) geschüttelt; nach 24 Stdn. Stehen im Dunkeln wird in der Lösung das in Freiheit gesetzte Jod mittels Thiosulfats (0,002 n-Lösung) bestimmt. Als Ranzigkeitsgrad gilt die Anzahl Kubikzentimeter 0,002 n-Thiosulfatlösung für 100 *g* Substanz, dividiert durch den Prozentgehalt an Fett. — Zur Bestimmung der Eiweißzersetzung werden nach J. Ibarra 5 *g* Substanz mit kaltem Wasser verrührt und dann mit 50 *ccm* heißem Wasser versetzt. Nach dem Erkalten titriert man die freie Säure mittels 0,02 n-Natronlauge gegen Phenolphthalein. Nach Feststellung des Säuregrades gibt man 5 *ccm* 40%iges Formalin zu und titriert nach dem Umschütteln mittels 0,002 n-Lauge bis zur abermaligen Rosafärbung. Die jetzt verbrauchten Kubikzentimeter sollen dem Eiweißabbau entsprechen.

[1]) Problems Nutrit. (russ.) **7**, 53 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 2667 (1938). — [2]) Pharm. Zentralhalle **79**, 713 (1938). [3]) Vgl. diese Ztschrft. **102**, 370 (1935). — [4]) La Farmacia Chilena (1930).

Ein Blindversuch mit Formalin ist nicht zu umgehen. Die Versuche zeigten, daß die Methode von J. Berlie weniger empfindlich ist als die andere Methode. Eine Zersetzung liegt vor, wenn die Ranzigkeitszahl (Ranzigkeitsgrad × 0,000254) 0,015 für 1 *g* Fett überschreitet. Als Eiweißzersetzungsgrad bezeichnen die Verfasser den Wert, welchen man durch Division des Prozentgehaltes an Aminosäuren (ausgedrückt nach Säuregraden) durch den vorliegenden Proteingehalt (= N × 6,25) erhält.

Eine Bestimmung der löslichen Kohlenhydrate beschreibt J. Terrier[1]).

*Arbeitsvorschrift:* Man wägt zweimal 7,5 *g* Mehl ab, bringt jede Abwägung in ein Zentrifugenglas von 50 *ccm* und extrahiert nacheinander zunächst mit 25 *ccm*, dann zweimal mit je 20 *ccm* Wasser, indem man zentrifugiert und hierauf dekantiert. Die dekantierten Flüssigkeiten sammelt man in einem 150 *ccm*-Kolben, nachdem man sie durch einen Wattebausch filtriert hat. Hierauf setzt man je 1 *ccm* folgender Lösungen zu: 15%ige Kaliumferrocyanidlösung, 23%ige Zinkacetatlösung. Nach dem Auffüllen zur Marke wird filtriert. 100 *ccm* des Filtrates werden auf dem Wasserbad auf 50 *ccm* eingedampft. Ist die Lösung trübe, so setzt man 1 Tropfen 10%ige Essigsäure zu. Wenn nötig, wird filtriert. a) *Glucosebestimmung:* 10 *ccm* des Filtrates (= 2 *g*) werden in einem Jodzahlkolben mit 25 *ccm* einer etwa 0,1 n-Jodlösung und dann unter Schütteln mit 30 *ccm* 0,1 n-Natronlauge versetzt. Man läßt ¼ Stde. verschlossen stehen. Hierauf wird mit 25 *ccm* Schwefelsäure (D 1,1) angesäuert und dann mit 0,1 n-Thiosulfatlösung zurücktitriert, daneben ist ein Blindversuch anzustellen. 1 *ccm* verbrauchte 0,1 n-Jodlösung entspricht 9 *mg* Glucose. b) *Dextrinbestimmung:* Zur Bestimmung der Dextrine werden 25 *ccm* des obigen Filtrates in einem 50 *ccm*-Meßkolben mit 12,5 *ccm* einer etwa 3 n-Salzsäure 45 Min. auf dem Wasserbad invertiert. Nach dem Abkühlen neutralisiert man mit Natronlauge annähernd gegen Methylorange, füllt auf 50 *ccm* auf, mischt und bestimmt in 20 *ccm* (= 2 *g*) wie oben die Glucose. Die Differenz der Werte von b) und a), multipliziert mit dem Faktor 0,9, liefert die Menge des vorhandenen Dextrins.

Eine Bestimmung von Dextrin in Gegenwart von Stärke und Zucker beschreiben F. W. Edwards, H. R. Nanji und W. R. Chanmugam[2]). Die 1 *g* nicht übersteigende Substanzmenge eines Dextrin-Stärkegemisches wird mit 5 *ccm* Wasser zu einer Paste angerührt. Unter Umrühren setzt man dann etwa 100 *ccm* heißes Wasser zu und läßt ½ Stde. leicht sieden. Die noch heiße Lösung wird in einen 200 *ccm*-Meßkolben übergespült und nach dem Abkühlen auf 200 *ccm* verdünnt. 20 *ccm* dieser Lösung werden in einem 100 *ccm*-Meßkolben mit 2 *ccm* 0,1 n-Jodlösung versetzt und mit Alkohol-Kaliumacetat-Mischung[3]) auf 100 *ccm* aufgefüllt. Dann schüttelt man und läßt 5 Min. stehen. Nunmehr filtriert man wieder und dampft 50 *ccm*, entsprechend 10 *ccm* der Ausgangslösung, auf etwa 3—4 *ccm* ein. Nach dem Abkühlen werden 100 *ccm* 95%iger Alkohol unter Umrühren zur Ausfällung des Dextrins

[1]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **28**, 5 (1937). — [2]) Analyst **63**, 697 (1938). — [3]) 4 *ccm* 10%iger Kaliumacetatlösung auf 100 *ccm* 50%igen Alkohols.

zugesetzt. Man läßt über Nacht stehen, dann filtriert man durch einen gewogenen Filtertiegel, wäscht, trocknet und wägt zurück. Zur Bestimmung von Stärke in Gegenwart von Dextrin wird 1 *g* Substanz mittels 0,7%iger Kalilauge gelatiniert, abgekühlt und auf 200 *ccm* verdünnt. 10 *ccm* davon werden gegen Phenolphthalein mittels verdünnter Essigsäure neutralisiert und mit 1 *ccm* 0,1 n-Jodlösung, ferner mit 40 *ccm* Alkohol-Kaliumacetat-Mischung[1]) versetzt. Nach 10 Min. dekantiert man durch einen gewogenen Filtertiegel und wäscht zweimal mit 50%igem Alkohol und zweimal mit 95%igem Alkohol aus. Der in üblicher Weise getrocknete Niederschlag wird gewogen. — Zur Bestimmung von Zucker in Dextrin verfährt man in der Weise, daß man 5—10 *ccm* der 1%igen Lösung mit 50 *ccm* Wasser verdünnt, mit 1 *ccm* 0,1 n-Kalilauge, 2 *ccm* 10%iger Kaliumjodidlösung und 10 *ccm* Chloraminlösung (7,1 *g*/*l*) versetzt. Nach 90 Min. säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an und titriert das in Freiheit gesetzte Jod mittels 0,02 n-Thiosulfatlösung. Unter denselben Bedingungen wird ein Blindversuch durchgeführt. 1 *ccm* 0,02 n-Jodlösung entspricht 1,8002 *mg* Dextrose bzw. 3,148 *mg* Maltose. R. Strohecker.

**Zur Bestimmung der Schaumhaltigkeit kohlensäurehaltiger Getränke** empfiehlt L. Heß[2]) die sogenannte Einschenkmethode, die in folgender Weise ausgeführt wird: In einen Meßzylinder von 300 *ccm* Inhalt gießt man die Limonade oder dgl. ein. Der anfängliche Schaum sinkt in kürzerer oder längerer Zeit und es bildet sich eine Schaumdecke, die plötzlich zerreißt, so daß die klare Flüssigkeit zum Vorschein kommt. Die Zeit des Absinkens von der obersten Marke bis zum Zerreißen der Schaumdecke wird mittels Stoppuhr gemessen. Diese Zeit stellt ein Maß für die Schaumbeständigkeit dar. Mißt man die eingeschenkte Menge, so hat man gleichzeitig ein Maß für die Schaummenge. Nachstehend einige Werte für eine Reihe von Getränken:

| | Schaumbeständigkeit Min. | Sek. |
|---|---|---|
| Natur-Apfelbrause | — | 12 |
| „ -Citronenbrause | — | 13 |
| „ -Himbeerbrause | — | 11 |
| „ -Orangenbrause | — | 21 |
| Brauselimonade mit Apfelgeschmack | — | 14 |
| „ „ Citronengeschmack | — | 8 |
| „ „ Waldmeistergeschmack | — | 20 |
| „ „ Apfelgeschmack mit Schaummittel | 12 | 24 |
| „ „ Citronengeschmack mit Schaummittel | 19 | 30 |
| Colagetränk I | 4 | 30 |
| „ II | 4 | — |
| Faßbrause | 13 | 5 |
| Helles Flaschenbier Bk | 12 | 41 |
| „ „ Sch | 13 | 54 |
| Obstweinschorle | 1 | 8 |
| Malzbier | 16 | 30 |

R. Strohecker.

[1]) Zusammensetzung S. 193, Anm. 3. — [2]) Deutsche Mineralwasserztg. 42, 1172 (1938).

**Einen Versuch zur gravimetrischen Bestimmung des α-Hopfenharzes** teilen G. Hagues und A. W. D. Hartley[1]) mit. Das Hopfenharz wird als Bleisalz bestimmt unter genau angegebenen Bedingungen. Als Lösungsmittel werden Methylenchlorid, Methylal und Isopropylchlorid neben Methanol verwendet. R. Strohecker.

**Zur Trockenextraktbestimmung von Wein, Essig und Bier** wird nach Gh. Ghimicescu[2]) zweckmäßig das densimetrische Verfahren angewendet. Aus der Gleichung $E = 2585\ (D—D_1)\ g/l$, in der D die Dichte des Weines, $D_1$ die Dichte des Destillates bedeutet, berechnet man den Extrakt. Bei Weinessig dampft man 50 *ccm* zur Trockne und löst den Rückstand mit Wasser zu 50 *ccm*. Die Dichte dieser Lösung, mit 2585 multipliziert, liefert unmittelbar den Trockenextrakt.
R. Strohecker.

**Mit der Unterscheidung von Vanillin und Bourbonal** hat sich F. Hoeke[3]) befaßt. Mikro- und makrochemisch kann Bourbonal mittels Phenylhydrazins nachgewiesen werden. Die phototropischen Eigenschaften des 3-Äthoxy-4-oxybenzaldehydphenylhydrazons werden ausgewertet. Die phototropischen Eigenschaften sind an eine maximale Temperatur von 80° gebunden. R. Strohecker.

**Tabak und Tabakrauch.** Bestimmungen der Menge der festen Bestandteile des Rauches von Tabaken der alkalischen Gruppe hat A. Wenusch[4]) an einigen Tabaksorten ausgeführt. Die Tabake wurden dabei sowohl als Zigaretten als auch als Zigarren verraucht. Wenusch benutzte bei seinen Versuchen die schon früher[5]) beschriebene Apparatur; er konnte dabei feststellen, daß die Menge der fest-flüssigen Bestandteile von Tabaken der alkalischen Gruppe sich nicht wesentlich unterscheidet von der Menge derselben Bestandteile von Tabaken der sauren Gruppe, wenn beide Sorten in Zigarettenform verraucht werden. Verraucht man die Tabake der alkalischen Gruppe dagegen in Zigarrenform, zu deren Herstellung sie ja auch benutzt werden, so beträgt die Menge der fest-flüssigen Bestandteile nur ein Drittel von den als Zigaretten verrauchten Tabaken. In dieser Erscheinung sieht Wenusch neben der alkalischen Reaktion des Hauptstromrauchs auch eine Ursache dafür, daß der Zigarrenrauch nur selten inhaliert wird, da die fest-flüssigen Bestandteile vielfach als Schleimstoffe wirken. Die vom Raucher aufgenommene Nicotinmenge wird aber durch das Nicht-Inhalieren des Rauches nicht geringer, da infolge der alkalischen Reaktion des Hauptstromrauches bei Zigarren der Nicotinschub auftritt, d. h. das Nicotin befindet sich im dampfförmigen Zustande und schlägt sich beim Erkalten nieder.

Was die Beziehungen zwischen Glimmfähigkeit und Verbrennungswärme der Tabake anbetrifft, so hat A. Wenusch[6]) darüber

[1]) Journ. Inst. Brew. **44**, 375 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 2662 (1938). — [2]) Ann. sci. Univ. Jassy Sect. I, **24**, 87 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 439 (1938). — [3]) Chem. Weekbl. **35**, 316 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 617 (1938). — [4]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **74**, 186 (1937). — [5]) Vgl. diese Ztschrft. **116**, 201 (1939). — [6]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **74**, 492 (1937); **75**, 178 (1938).

zwei Arbeiten veröffentlicht. In der ersten, über die Glimmfähigkeit, zeigt Wenusch, daß die Tabake mit niedrigem Aschegehalt vorwiegend der sauren Gruppe (Zigarettentabake) angehören und nur eine geringe Glimmfähigkeit besitzen, während die stärker und länger glimmenden Tabake der alkalischen Gruppe (Zigarrentabake) einen höheren Aschegehalt aufweisen. — Wie Wenusch weiterhin zeigt, verflüchtigen sich beim Verglimmungsvorgang verschiedene Stoffe, die daher keine Wärme entwickeln und so für die Verbrennungswärme nicht in Frage kommen. Er bezeichnet daher als maßgebend für die beim Verglimmungsvorgang gebildete Wärme nicht den gesamten Heizwert des Tabaks, sondern nur den „wirksamen Heizwert", als welchen er diejenige Wärmemenge in Kilogrammcalorien bezeichnet, welche der von 1 kg Tabak nach Entfernung der in der Glutzone flüchtigen Körper verbleibende Anteil bildet. Dieser wirksame Heizwert steht nun in Beziehung zur Glimmfähigkeit der Tabake, denn je größer er ist, um so größer ist auch die letztere und umgekehrt. Zur Bestimmung dieses wirksamen Heizwertes wird eine Methode angegeben. Zuerst bestimmt man den oberen Heizwert des Tabaks, bringt dann das zu prüfende Tabakpulver in einen verschließbaren Destillierkolben, den man mit Kohlensäure füllt, und läßt alles längere Zeit stehen. Dann wird die ganze Apparatur sorgfältig evakuiert und der Tabak im Vakuum 4 Stdn. auf 250° erhitzt, wobei sich die flüchtigen Bestandteile verflüchtigen. Nach dem Auskühlen im Vakuum ermittelt man den Gewichtsverlust. Selbstverständlich müssen alle Stopfen und Verbindungen luftdicht schließen, da während des Erhitzens keine Spur Sauerstoff mit dem Tabak in Berührung kommen darf. Aus dem oberen Heizwert und der Gewichtsabnahme läßt sich der wirksame Heizwert annähernd berechnen.

Somit ergibt sich, daß die Glimmfähigkeit der Tabake im Zusammenhang steht mit ihrem Aschengehalt und dem annähernd bestimmbaren wirksamen Heizwert.

Weitere Beobachtungen über den Einfluß der Schnittbreite der Tabakblätter auf den Nicotingehalt des Hauptstromrauches hat A. Wenusch[1]) sowohl an ungeschnittenem Tabak als auch an geschnittenem Tabak derselben Sorte angestellt; hierbei wurden Schnittbreiten von 1 *mm* und 0,3 *mm* verwendet. Die auf 0,3 *mm* zugeschnittenen Tabakblätter gaben sowohl weniger Nicotin in den Hauptstromrauch ab, als auch weniger fest-flüssige Bestandteile als die auf 1 *mm* zugeschnittenen Blätter derselben Sorte. Da die aus ganzen Blättern hergestellten Zigarren, ebenso wie die feingeschnittenen Blätter, wenig Nicotin in den Hauptstromrauch abgeben und ebenso auch wenig fest-flüssige Bestandteile liefern, so muß die Abgabe des Nicotins und die Bildung der fest-flüssigen Bestandteile im Hauptstromrauch bis zu einer gewissen Schnittbreite zunehmen und nach Erreichung dieses Maximums, das wahrscheinlich für Tabake verschiedener Brennbarkeit auch verschieden ist, wieder abnehmen.

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **75**, 182 (1938).

Zur Untersuchung der Zusammensetzung und der Eigenschaften des gasförmigen Anteils (der dispergierenden Phase) des Tabakrauchs haben A. Wenusch und R. Schöller[1]) einen besonderen Apparat zusammengestellt. Derselbe (Abb. 9) besteht aus dem Rezipiententeller A mit dem Rezipienten B, dessen Hals mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen C versehen ist. Das Rohr D trägt einerseits bei E eine Olive, über die das Mundstück eines Luftballons F gezogen und mit einem weichen Bindfaden luftdicht festgebunden ist. Andererseits ist das Rohr D mit einem Zweiweghahn G verbunden, der einerseits mit dem Dreiweghahn H, andererseits mit dem Rohr I verbunden ist. Aus dem

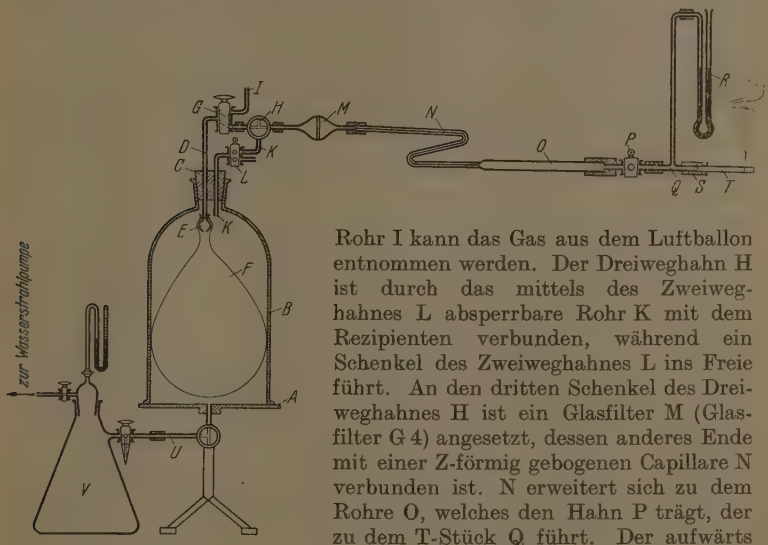



Abb. 9.

Rohr I kann das Gas aus dem Luftballon entnommen werden. Der Dreiweghahn H ist durch das mittels des Zweiweghahnes L absperrbare Rohr K mit dem Rezipienten verbunden, während ein Schenkel des Zweiweghahnes L ins Freie führt. An den dritten Schenkel des Dreiweghahnes H ist ein Glasfilter M (Glasfilter G 4) angesetzt, dessen anderes Ende mit einer Z-förmig gebogenen Capillare N verbunden ist. N erweitert sich zu dem Rohre O, welches den Hahn P trägt, der zu dem T-Stück Q führt. Der aufwärts gerichtete Schenkel des T-Stücks Q ist mit dem Quecksilbermanometer R verbunden, während das andere Ende den Gummischlauch S trägt, in welchem man die Zigarette T befestigt. Das Rohr U ist mit einer Manometerflasche V und durch diese mit der Wasserstrahlpumpe verbunden.

Zur Ausführung der Untersuchung schließt man zuerst den Hahn P und stellt die Hähne L und H so ein, daß die Verbindung von K mit M und D offen ist. Dann evakuiert man die ganze Apparatur, schließt darauf den Hahn L und stellt den Hahn H so ein, daß die Verbindung D—M offen, K aber abgesperrt ist. Nun beginnt man mit dem Abrauchen. Bei jedem Zuge öffnet man den Hahn P und hält ihn so lange offen, bis die Glutzone bis zum nächsten Merkstrich an der Zigarette fortgeschritten ist. Den dabei herrschenden Unterdruck liest man am Manometer R ab. Auf

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. 75, 346 (1938).

diese Weise verraucht man die Zigarette bis zu dem angemerkten Stummel. Dann läßt man bei geschlossenem Hahn P sowohl durch den Zweiweghahn L als auch durch das Rezipientenrohr U vorsichtig Luft in den Rezipienten B eintreten, wobei der Luftballon zusammensinkt. Die in demselben angesammelten Hauptstromrauchgase entnimmt man bei I durch entsprechende Stellung des Zweiweghahnes G und entfernt die letzten Reste durch Einpumpen von Luft in den Rezipienten.

Nach den Untersuchungen der Verfasser betrug die Menge der gasförmigen Anteile des Tabakrauches bei 68 *mm* langen und auf 13 *mm* Stummellänge abgerauchten Zigaretten je nach Feuchtigkeit und Stopfung 365 –655 *ccm* und bei ebenso langen Infantes-Zigarren je nach der Wicklung 450—1020 *ccm*. Je trockener und lockerer die Zigaretten sind, um so geringer ist auch das Rauchvolumen, was pharmakologisch von Bedeutung sein dürfte. Für die Nicotinaufnahme durch den Organismus ist ja die Zusammenballung der fest-flüssigen Rauchbestandteile, die wieder von der Konzentration der letzteren abhängig ist, von Bedeutung, und da der Rauch lockerer und trockener Zigaretten eine höhere Konzentration der fest-flüssigen Anteile aufweist, so wird durch ihn auch mehr Nicotin dem Körper zugeführt als durch den Rauch feuchterer und fester gestopfter Zigaretten. Die mit Indikatorfolien festgestellten $p_H$-Werte der gasförmigen Anteile ergaben, daß die von Tabaken der sauren Gruppe sauer und von solchen der alkalischen Gruppe auch alkalisch reagierten, wobei die Alkalität beim Rauchen zunimmt. Der Geruch der gasförmigen Anteile war bei Zigarettentabaken angenehm säuerlich-prickelnd, im Zigarrenrauch war ein deutlicher Geruch nach Schwefelwasserstoff zu bemerken. Die Analyse der gasförmigen Anteile ergab, daß sie sich aus Kohlendioxyd, Sauerstoff und Kohlenoxyd zusammensetzen. Kohlendioxyd und Kohlenoxyd stammen jedenfalls aus den im Tabak vorhandenen organischen Säuren, von denen Oxal- und Citronensäure die Hauptmenge liefern, und der geringe Überschuß an Kohlensäure, Kohlenoxyd und Sauerstoff des Rauches gegen den Sauerstoff der angesaugten Luft beweist, daß man hier nicht in der Hauptsache von einer trockenen Destillation sprechen kann. Aus diesem Grunde ist auch die Bezeichnung der fest-flüssigen Bestandteile des Tabakrauches als „Tabakteer" irreführend, da deren Hauptbestandteile bereits im Tabak präformiert vorliegen.

In einer weiteren Arbeit haben A. Wenusch und R. Schöller[1]) eine Arbeitsmethode zur Charakteristik der Tabake der alkalischen Gruppe ausgearbeitet. Man übergießt 10 *g* der feingepulverten Probe in einem 500 *ccm* fassenden Destillierkolben mit 100 *ccm* destilliertem Wasser und destilliert im Wasserdampfstrom unter Erhaltung des Flüssigkeitsvolumens so lange, bis das Destillat keine Reaktion mit Kieselwolframsäure gibt und nicht mehr alkalisch reagiert. Da die Basen sehr allmählich übergehen, ist es oft nötig, 4—5 *l* abzudestillieren. Man verwendet eine Vorlage wie sie für Ammoniakbestimmungen benutzt wird, die je nach dem zu erwartenden Gehalt an Basen mit 10—60 *ccm* 0,1 n-Salzsäure

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. 76, 546 (1938).

beschickt ist. Nach beendeter Destillation titriert man das salzsaure Destillat mit Lauge gegen Methylrot. Dann säuert man es mit Salzsäure an und engt es im Vakuum auf 100—200 *ccm* ein, versetzt es mit 5 *ccm* Salzsäure (1:4) und 5 *ccm* 12%iger Kieselwolframsäurelösung und läßt über Nacht stehen. Man filtriert den Niederschlag ab, wäscht ihn mit 1%iger Salzsäure, trocknet ihn bei 120° und wägt ihn. Das salzsaure Filtrat der Kieselwolframsäurefällung alkalisiert man mit Lauge und wiederholt die Destillation. Das Destillat titriert man mit Salzsäure, um die nicht mit Kieselwolframsäure fällbaren Basen zu erhalten. Bei ganz genauen Bestimmungen des Nicotins muß der mitgerissene Indikator durch nochmalige Destillation des alkalisch gemachten kieselwolframsauren Nicotins entfernt werden.

Bei diesem Arbeitsgang erhält man sowohl die Gesamtmenge der vom nicht alkalisierten Tabak mit Wasserdampf übertreibbaren Basen als auch den Anteil der mit Kieselwolframsäure fällbaren und den Anteil der damit nicht fällbaren Basen; diese drei Zahlen sind für die Beurteilung von Wert.

Die Verfasser ziehen aus ihren Untersuchungen den Schluß, daß der Nicotinschub bei Tabaken der alkalischen Gruppe um so stärker ist, je mehr Basen bei obengenannter Destillation übergehen. Aus dem Nicotinschub aber läßt sich die physiologische Wirkung von Tabakerzeugnissen beurteilen sowie auch die Art der Tabake und die ihrer Lagerung.

Wie bereits berichtet, hat A. Wenusch[1]) seine ablehnende Stellung zur Abrauchmethode nach B. Pfyl erneut begründet und zu der darauf bezüglichen Veröffentlichung von A. Heiduschka Stellung genommen. Seine darin vertretenen Ansichten finden eine Widerlegung durch W. Preiß[2]), zu der dann von beiden Seiten[3]) nochmals das Wort ergriffen wird.

Zur quantitativen Bestimmung des Anabasins geben A. Wenusch und G. Bilowitzki[4]) drei Arbeitsweisen an, die sich mit denen zur Bestimmung des Nicotins decken. In neuerer Zeit wird das von A. Orechoff und G. Menschikoff[5]) aufgefundene Anabasin, ebenso wie Nicotin, als insecticides Mittel verwendet und kommt als 40%iges Anabasinsulfat in Form einer öligen Flüssigkeit in den Handel. Aus alkalischer Lösung läßt sich das Anabasin leicht mit Wasserdampf quantitativ übertreiben und man kann es dann sowohl mit Kieselwolframsäure als auch mit Pikrin- oder Pikrolonsäure fällen.

Zu ihren Versuchen benutzten die Verfasser ein durch Fällung mit Pikrinsäure und mehrfaches Umkrystallisieren aus Wasser und Alkohol gereinigtes Präparat.

Zur Fällung mit Kieselwolframsäure wurden 100 *ccm* eines Destillates, enthaltend 0,0090 *g* Anabasin mit 5 *ccm* Salzsäure (1:4) und 5 *ccm* 12%iger Kieselwolframsäurelösung, versetzt; nach 12stündigem Stehen wurde der

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **112**, 223 (1938). — [2]) Pharm. Zentralhalle **78**, 331 (1937). — [3]) Pharm. Zentralhalle **78**, 578, 581 (1937). — [4]) Biochem. Ztschrft. **270**, 15 (1934). — [5]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **64**, 266 (1931).

Niederschlag in einem gewogenen Goochtiegel gesammelt, bei 120° getrocknet und gewogen. Die Ausbeute betrug 0,0885 *g*, die entsprechend der Formel $12\,WO_3 . SiO_2 . 2\,C_{10}H_{14}N_2 . 2\,H_2O$ in der Auswage 0,0885 . 0,1012 = 0,0090 *g* Anabasin ergaben.

Zur Pikratfällung wurden ebenfalls 100 *ccm* desselben Destillates zuerst mit Essigsäure schwach angesäuert, dann mit 50 *ccm* kalt gesättigter wäßriger Pikrinsäurelösung versetzt und nach 12stündigem Stehen wieder durch einen Goochtiegel filtriert. Der Tiegel mit Niederschlag wurde bei 65° getrocknet und gewogen. Da das Anabasinpikrat etwas leichter löslich ist als das Nicotinpikrat, so ist hier der Faktor 0,29 anzuwenden. Danach wurden von 0,009 *g* Anabasin 0,0089 *g* wiedergefunden. Zur Fällung mit Pikrolonsäure wurden verwendet 100 *ccm* eines Destillates, die 0,02871 *g* Anabasin enthielten, sowie Teile desselben, die mit Wasser auf je 100 *ccm* aufgefüllt wurden. Zu allen Lösungen wurden je 100 *ccm* kalt gesättigter wäßriger Pikrolonsäurelösung zugesetzt und nach 12stündigem Stehen die Niederschläge in gewogenen Goochtiegeln gesammelt. Die Tiegel wurden bei 70° getrocknet und dann gewogen und die erhaltenen Gewichte der Niederschläge mit dem theoretischen Faktor 0,234 multipliziert. Dabei wurden gefunden: 0,0292, 0,0143, 0,0072 und 0,003 *g*

berechnet: 0,0287, 0,0143, 0,0072 und 0,003 *g*.

Zur Bestimmung des Pyrrolgehaltes von Tabakrauch gibt F. Fromm[1]) eine Methode an. Er benutzt dazu einen Apparat, der aus einem Absorptionsrohr von 10 *cm* Länge und 25 *mm* lichter Weite besteht, das mit einem durchbohrten Gummistopfen verschlossen ist. In den Gummistopfen setzt man ein kurzes Glasrohr ein, das einen kurzen und weichen Gummischlauch zur Aufnahme der Zigarette trägt. An seinem anderen Ende ist dieses erste Absorptionsrohr verjüngt und mündet mit diesem Ende durch einen Gummistopfen in ein zweites Absorptionsrohr von 25 *cm* Länge und 15 *mm* Weite. Für jeden Versuch werden beide Rohre frisch mit Glaswolle gefüllt, mit je 7—8 *ccm* Eisessig beschickt und an zwei mit je 25 *ccm* Eisessig gefüllte Waschflaschen angeschlossen, die ihrerseits mit der Saugpumpe in Verbindung stehen.

Man verraucht 5—10 Zigaretten oder 2 Zigarren, die vorher auf Zentigramme genau abgewogen werden, und reguliert die Züge mit der Saugpumpe. Als normale Verrauchzeit für eine Zigarette werden 5 Min. gerechnet, wobei auf ein gleichmäßiges Verrauchen zu achten ist. Die nicht verrauchten Stummel wägt man und zieht ihr Gewicht von der Tabakmenge ab. Nach Beendigung des Verrauchens vereinigt man den Inhalt der beiden Absorptionsrohre und der ersten Waschflasche, spült die Apparatur mit Wasser nach und füllt die Lösung auf 300 *ccm* auf. Dann versetzt man 20 *ccm* dieser Lösung in einem Zentrifugierglase mit 5 *ccm* einer gesättigten Quecksilberchloridlösung. Den Inhalt der zweiten Waschflasche spült man restlos in ein anderes Zentrifugierglas und setzt auch hier 5 *ccm* der Quecksilberchloridlösung hinzu. Diese zweite Waschflasche darf höchstens 1% des Gesamtpyrrols enthalten, da sonst der

[1]) Österr. Chem. Ztg. **40**, 434 (1937).

Versuch als verfehlt anzusprechen ist. Nach ½—1stündigem Stehen ist die Fällung in den Zentrifugiergläsern beendet; man zentrifugiert ab und löst den Niederschlag in 5%iger Natriumcyanidlösung. Die Hauptlösung füllt man mit Wasser auf 25 *ccm*, den Inhalt der zweiten Waschflasche auf 10 *ccm* auf und verwendet aliquote Teile der Lösungen zur stufenphotometrischen Bestimmung des Pyrrols, wie diese schon früher von Fromm[1]) beschrieben worden ist. Nach der dort angegebenen Formel berechnet sich der Pyrrolgehalt

$$\text{der Hauptlösung: } mg \text{ Pyrrol} = \frac{11.8{,}3.300.25.\varepsilon}{1000.20.r} = 34{,}2375.\frac{\varepsilon}{r}$$

$$\text{und der der Endlösung: } mg \text{ Pyrrol} = \frac{11.8{,}3.10.\varepsilon}{1000.b} = 0{,}913\,\frac{\varepsilon}{b},$$

wobei r den aliquoten Teil der Hauptlösung, b den aliquoten Teil der Endlösung in Kubikzentimetern und $\varepsilon$ den Extinktionskoeffizienten bedeutet.

Nach den ausgeführten Untersuchungen bewegt sich der Pyrrolgehalt des Tabakrauches zwischen 20—80 *mg*-% und steigt mit der Glimmdauer des Tabaks, fällt aber dann wieder nach Erreichung eines Maximums. Ebenso ist der Pyrrolgehalt auch abhängig vom Wasser- und Stickstoffgehalt des Tabaks, steht aber in keinem Zusammenhang mit dessen Nicotingehalt. Neben der Bestimmung des Pyrrols müssen daher auch immer Bestimmungen des Wasser- und Stickstoffgehalts ausgeführt werden. Im Tabak selbst konnte kein Pyrrol nachgewiesen werden, es entsteht offenbar bei der Verbrennung aus dem Eiweiß des Tabaks. In der Arbeit werden auch die stufenphotometrischen Eichkurven für die Kondensationsprodukte des Isatins mit dem 2,3-Dimethylpyrrol, dem Kryptopyrrol und dem Opsopyrrol beschrieben.

Zur Bestimmung des Feuchtigkeitsgehalts von fermentierten Tabaken und Zigaretten veröffentlicht C. Pyriki[2]) seine Beobachtungen, da die in der Literatur angegebenen Werte starke Abweichungen zeigen. Pyriki nimmt als Vergleichsmethode die Toluoldestillation nach J. Marcusson[3]), mit der er noch in bei 120° getrocknetem Tabak 1% Feuchtigkeit gefunden hat.

Wohl bleibt bei einer Trocknung bei 95° noch Feuchtigkeit im Tabak zurück, doch deckt sich dieser verbleibende Rest mit dem Verlust der flüchtigen Stoffe außer Wasser. Bei Tabaken, die nicht über 14% Feuchtigkeit enthalten, soll man daher, nach dem Vorschlage Pyrikis, 8 *g* Schnitt-Tabak in einem breiteren Wägeglase von etwa 8 *cm* Weite und 3—4 *cm* Höhe 3 Stdn. bei 92—93° trocknen. Man erhält dann Werte, die mit denen der Toluoldestillation gut übereinstimmen. Bei fertigen Zigaretten bringt man 10—12 Zigaretten (ohne sie zu öffnen) in ein Wägeglas von etwa 8 *cm* Höhe und 4,5 *cm* Weite und trocknet sie 3 Stdn. bei 95—96°.

---

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **108**, 206 (1937). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **74**, 175 (1937). — [3]) Mitt. Mat.-Prüf.-Amt **22**, 48 (1904); **23**, 58 (1905); vgl. diese Ztschrft. **49**, 516 (1910). Siehe auch J. Marcusson, Laboratoriumsbuch für die Industrie der Öle u. Fette, S. 44 (1911).

Bei vorgetrockneten Tabaken, die man pulverisiert und darauf bei 93—95° trocknet, erhält man jedoch zu niedrige Werte, da bei der Vortrocknung außer Wasser noch andere flüchtige Stoffe verlorengehen, während bei der Trocknung die zurückbleibende Feuchtigkeit im Verhältnis zu diesen größer ist. Aus diesem Grund ist es angebracht, bei zu trockenen Tabaken und Zigaretten die Toluoldestillation anzuwenden. Im allgemeinen gelangen Zigaretten erst dann zur Verpackung, wenn ihr Feuchtigkeitsgehalt auf 12—13% gesunken ist.

Pyriki hat auch noch den Feuchtigkeitsgehalt von 30 Proben Rohtabak nach der angegebenen Arbeitsweise bestimmt, von denen 18 Proben 8,7—11,1% und nur 7 Proben über 11—15% Feuchtigkeit enthielten. Ebenso wurden 862 Proben Zigaretten aus dem Handel bezogen und durch dreistündige Trocknung auf ihren Gehalt an Feuchtigkeit geprüft; es enthielten:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 2,1% | der | Proben | 6,1—7,0% | Feuchtigkeit |
| 8,5% | „ | „ | 7,1—8,0% | „ |
| 19,1% | „ | „ | 8,1—9,0% | „ |
| 26,6% | „ | „ | 9,1—10% | „ |
| 22,7% | „ | „ | 10,1—11% | „ |
| 15,7% | „ | „ | 11,1—12% | „ |
| 4,5% | „ | „ | 12,1—13% | „ |
| 0,8% | „ | „ | 13,1—14% | „ |

Mit der Wasserbestimmung in Tabaken beschäftigen sich auch R. M. Cone und L. H. Davis[1]). Nach Ansicht der Verfasser eignet sich die Toluoldestillation noch weniger zur Bestimmung der Feuchtigkeit als die Trocknung bei 100°, da sie noch größere Zersetzungen hervorruft als die letztere. Die dreistündige Trocknung bei 100° ist aber die für die Praxis einzig mögliche Methode, wenn bei ihr auch Zersetzungen von Salzen und von Zucker stattfinden, die zu hohe Werte bedingen. Wirklich genaue Werte gibt die Vakuumtrocknung, die aber ihrer langen Dauer wegen wohl nur zu Vergleichswerten herangezogen werden kann. Bei dieser Vakuumtrocknung eignet sich als Trockenmittel poröses Bariumoxyd besser als Phosphorpentoxyd; sonst lassen sich auch noch Magnesiumchlorat oder Calciumsulfat verwenden.

Untersuchungen über den Pyridingehalt von Tabaken veröffentlichen J. Bodnár und vitéz L. Nagy[2]). Zur colorimetrischen Bestimmung des Pyridins benutzten sie die von L. Barta[3]) vorgeschlagene Methode, nach der $\beta$-Naphthylamin an Stelle des von W. König[4]) vorgeschlagenen Anilins benutzt wird und mit dem die Reaktion auch in einer wäßrig-alkoholischen Lösung ausgeführt werden kann. Da sich bei der Wasserdampfdestillation leicht Pyridin aus dem Nicotin abspalten kann, wurden die pulverisierten Tabakproben mit Natronlauge durchfeuchtet und mit einer Äther-Petroläthermischung (1:1) mehrfach ausgezogen. Die vereinigten Auszüge wurden auf 40—50 *ccm* eingeengt, die

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 219 (1937). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **74**, 302 (1937). — [3]) Biochem. Ztschrft. **277**, 412 (1935). — [4]) Vgl. auch diese Ztschrft. **79**, 454 (1930).

Lösungen zweimal mit je 20 *ccm* 10%iger Schwefelsäure ausgeschüttelt und diese auf dem Wasserbad auf 10 *ccm* eingedampft. Unter Kühlung wurden diese 10 *ccm* mit 30%iger Natronlauge neutralisiert, dann im Apparat nach Parnas-Wagner mit dem halben Volumen Citratpuffer ($p_H$-Wert 3,0) gemischt und 20 *ccm* abdestilliert. Im Destillat wurde dann die Bestimmung des Pyridins nach den Methoden von L. Barta (a. a. O.) und J. W. Kulikow und T. N. Krestowosdwigenskaja[1]) ausgeführt. Dabei wurde festgestellt, daß die schweren und billigeren Tabake kein Pyridin enthielten, die feineren und leichteren aber im allgemeinen nur Spuren (höchstens 0,004%). Eine Störung der Nicotinbestimmung durch die vorhandenen Pyridinbasen erscheint daher ausgeschlossen.

Über die Oxydation des Nicotins mit Wasserstoffsuperoxyd hat W. Preiß[2]) Versuche angestellt, aus denen zu ersehen ist, daß die Oxydation stark abhängig ist von der Wasserstoff-Ionen-Konzentration. In schwach alkalischen Lösungen ist der Nicotinabbau am größten, während das Nicotin in stark alkalischen oder in sauren Lösungen bedeutend widerstandsfähiger ist. Verdünntes Ammoniak übt bei diesem Oxydationsprozeß anscheinend eine katalytische Wirkung aus. Das durch die Oxydation gebildete nichtflüchtige Nicotinoxyd konnte weder im Tabak noch im Tabakrauch nachgewiesen werden. Die Versuche zeigten auch noch, daß Wasserstoffsuperoxyd keinen allzugroßen Einfluß auf Tabak selbst ausübt.

Wie schon früher von C. Pyriki[3]), sowie von E. Waser und Marta Stähli[4]) nachgewiesen worden ist, findet man bei der Wasserdampfdestillation des Nicotins aus Tabak bei Verwendung von Natriumhydroxyd als Alkalisierungsmittel mehr Nicotin als bei Verwendung von Magnesiumoxyd. Ebenso ist festgestellt worden, daß beim Stehen des alkalischen Destillationsrückstandes eine Neubildung von Nicotin stattfindet. W. Preiß[5]) hat diese Erscheinung näher untersucht und kommt zu dem Schluß, daß es sich hier um ein Nebenalkaloid des Nicotins handelt, welches beim Stehen mit Lauge durch deren schwach oxydierende Wirkung und durch den Luftsauerstoff langsam zu Nicotin oxydiert wird. Da die Menge des so neugebildeten Nicotins bei Zigarettentabaken etwa 10% und bei Zigarren- und Pfeifentabaken etwa 20% des Nicotinwertes beträgt, so hat Preiß eine Arbeitsweise angegeben, bei der sowohl das im Tabak enthaltene Nicotin als auch die aus diesem Nebenalkaloid neu gebildete Menge in einem Arbeitsgang bestimmt werden können.

Man versetzt zuerst gemäß der Vorschrift von B. Pfyl und Ottilie Schmitt[6]) in einem 750 *ccm*-Kolben 10 *g* des fein zerriebenen Tabaks mit 150 *ccm* Wasser, fügt 50 *g* Natriumchlorid hinzu und dann nach ½ Stdc. 7—8 *g* Natriumhydroxyd, in wenig Wasser gelöst. Nach Zugabe der Lauge schließt man schnell an den Destillationsapparat an und destilliert

[1]) Diese Ztschrft. **79**, 452 (1930). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **74**, 314 (1937). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **100**, 361 (1935). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **94**, 63 (1933). — [5]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **74**, 304 (1937). — [6]) Vgl. diese Ztschrft. **73**, 476 (1928).

300 *ccm* mit Wasserdampf über. Dann unterbricht man kurz die Destillation, gibt 1—2 *g* Wasserstoffsuperoxyd (30%) in den Destillationskolben und destilliert so lange, bis das Destillat keine Ringprobe nach R. Peter[1]) mehr gibt, wozu meistens 200 *ccm* genügen. Dann setzt man erneut 1 *g* Wasserstoffperoxyd hinzu und destilliert etwa 100 *ccm* über. Diesen Vorgang wiederholt man, bis das Destillat nach erneutem Zusatz von Wasserstoffperoxyd keine Ringprobe mehr zeigt. Zur Ausführung der Ringprobe überschichtet man eine Mischung gleicher Volumina 5%iger Salzsäure und 10%iger Kieselwolframsäurelösung mit 5 *ccm* des Destillates. Die nicotinhaltigen Destillate der Wasserstoffsuperoxyd-Destillation engt man auf 50—100 *ccm* ein, neutralisiert sie und fällt das Nicotin durch Zugabe von 50 *ccm* einer 0,05 m-Pikrinsäure-Lösung. Das ausgeschiedene Nicotindipikrat wird dann weiter nach Pfyl und Schmitt bestimmt. Zusammen mit dem in den ersten 300 *ccm* Destillat gefundenen Nicotin erhält man so den Gesamtwert an Nicotin und dem Nebenalkaloid.

Ebenso läßt sich auch die Bestimmung in der Weise durchführen, daß man zuerst die Destillation mit Magnesiumoxyd nach Pfyl und Schmitt ausführt und dann etwa 7 *g* Natriumhydroxyd und Wasserstoffperoxyd, wie oben gesagt, dem Destillationsrückstand zufügt und weiterdestilliert. Für die praktische Nicotinbestimmung dürfte die Ausführung nach der Methode von Pfyl und Schmitt wohl allein maßgebend sein, da das dabei übergehende Nicotin am ehesten dem im Tabak gebildeten entspricht. Das bei weiterer Destillation mit Magnesiumoxyd über 300 *ccm* übergehende Nicotin scheint bereits durch beginnende Oxydation gebildet zu sein.

Ein Mikroverfahren zur Bestimmung der Alkalität des Tabakrauches hat vitéz L. Nagy[2]) mit gutem Erfolge angewendet. Man verbrennt 0,05 *g* Tabakpulver in einer kleinen Glaspfeife und fängt die Verbrennungsprodukte in nasser Watte auf. Diese wäscht man mit heißem Wasser aus und titriert das Waschwasser mit 0,01 n-Salzsäure gegen Methylrot. Die Originalarbeit enthält eine Abbildung der Apparatur.

Zur Bestimmung der Proteine des Tabaks haben I. Vlădescu und I. Zaporjanu[3]) die Methoden von F. Barnstein[4]) und von W. Mohr[5]) herangezogen. Ein Vergleich der beiden Methoden ergab, daß die Methode von Barnstein höhere Werte gab. Das Verhältnis des nach Mohr gefundenen Stickstoffs zu dem nach Barnstein bestimmten Stickstoff ist verschieden; es betrug bei Tabaksamen 94—99%, im fermentierten Tabak 70—84% und im Blatt am Anfang der Vegetation 95—99%, gegen die Reife 82—87%. Die Prozentgehalte des Barnstein-Stickstoffs und des Mohr-Stickstoffs, bezogen auf Gesamtstickstoff, sind in besseren Tabaken höher und in schlechteren niedriger.

---

[1]) Fachl. Mittlg. d. Österr. Tabakregie 1929, S. 19. Siehe auch Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **67**, 123 (1937). — [2]) Magyar. Chem. Folyoirat **44**, 71 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 1876 (1938). — [3]) Bul. Cultiv. Ferment (rum.) **25**, 244 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1281 (1937). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **63**, 472 (1923). — [5]) Vgl. diese Ztschrft. **84**, 138 (1931).

Die Verfasser[1]) haben auch die Methoden von O. Foerster[2]) und von Gunning-Atterberg[3]) zur Bestimmung des Gesamtstickstoffs bei der Untersuchung von Tabak angewandt; die letztere ergab dabei niedrigere Werte als die von Foerster, auch kann sie nur bei nitratarmen Tabaken benutzt werden.

Zur Bestimmung des Nicotins mit Kieselwolframsäure zeigt I. Vlădescu[4]) an verschiedenen Beleganalysen, daß diese Methode genauere Werte gibt als die Titration mit 0,1 n-Salzsäure.

Eine neue Methode zur Bestimmung der Zuckerstoffe in Tabak geben Th. Andreadis, E. Toole und X. Binopoulos[5]) an. Sie vergären den gepulverten Tabak 15 Stdn. bei 30—32° mit Hefe und bestimmen den Alkoholgehalt nach H. P. Barendrecht[6]).

Zur Bestimmung von Glycerin (oder Glykol) in verarbeitetem Tabak bringen O. Lazar und A. H. Meyling[7]) eine Arbeitsweise. Man vermischt 20 *g* an der Sonne getrockneten Tabak mit 1 *g* wasserfreiem Natriumsulfat und extrahiert das Gemisch 20 Min. mit 100 *ccm* Aceton. Nach Filtration des Extraktes destilliert man das Aceton im Wasserbad restlos ab und verestert den Rückstand mit 2 *g* wasserfreiem Natriumacetat und 5 *ccm* Essigsäureanhydrid 90 Min. lang am Rückflußkühler. Dann verdünnt man die Flüssigkeit, filtriert sie und neutralisiert sie mit 0,1 n-Lauge. Die neutrale Lösung füllt man auf 500 *ccm* auf, verseift dann 200 *ccm* derselben mit 50 *ccm* 0,1 n-Lauge 30 Min. lang am Rückflußkühler und titriert zuletzt mit 0,1 n-Säure. Hierbei entspricht 1 *ccm* 0,1 n-Lauge 0,003069 *g* Glycerin. W. Dehio.

**Alkoholische Getränke.** Über die auf der Grundlage von Wein und Chinarinde aufgebauten Aperitifs haben A. Guillaume und Schweitzer[8]) eine Arbeit veröffentlicht. Zuerst beschreiben sie die Herstellung der Aperitifs aus Wein, Rosinen und Chinarinde genauer; dann geben sie eine gravimetrische Methode zur Bestimmung der Chinaalkaloide an. Nach ihrer Arbeitsweise engt man zuerst 50 *ccm* der Flüssigkeit zur Vertreibung des Alkohols auf dem Wasserbad ein und nimmt den Rest mit 25 *ccm* 1%iger Salzsäure auf. Dabei gehen die Alkaloide in Lösung, während sich Salze und Verunreinigungen ausscheiden. Man mischt gut durch und filtriert. Das Filtrat kann man auf zwei verschiedene Arten behandeln, und zwar entweder kalt mit Äther oder warm mit Chloroform.

Zur Extraktion der Alkaloide mit Äther alkalisiert man das Filtrat mit Ammoniak und äthert dann die Alkaloide durch 5maliges Ausschütteln mit je 50 *ccm* Äther aus. Die vereinigten Ätherauszüge schüttelt man wieder mit 1%iger Salzsäure aus, dann vertreibt man den Äther aus der wäßrigen Lösung auf dem Wasserbad und fällt die Alkaloide mit

[1]) Bul. Cultiv. Ferment. (rum.) **25**, 141 (1936); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 1489 (1938). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **30**, 353 (1891). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **30**, 719 (1891). — [4]) Bul. Cultiv. Ferment. (rum.) **25**, 379 (1936); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 1489 (1938). — [5]) Praktika **12**, 308 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 1687 (1938). — [6]) Vgl. diese Ztschrft. **61**, 347 (1922). — [7]) Journ. South Afric. chem. Inst. **21**, 8 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 3853 (1938). — [8]) Ann. falsific. **30**, 485 (1937).

10%iger Silicowolframsäurelösung. Man sammelt den Niederschlag, glüht und wägt ihn.

Zur Extraktion mit Chloroform perforiert man die Flüssigkeit 8 Stdn. mit Chloroform. Man destilliert die filtrierte Chloroformlösung unter vermindertem Druck bis auf 10 *ccm* ab, läßt sie dann in einer gewogenen Krystallisierschale an der Luft verdunsten und trocknet zum Schluß bei 50°. Den Rückstand nimmt man mit 1%iger Salzsäure auf und behandelt die Lösung weiter wie oben.

Der Arbeit ist eine Tabelle beigefügt, in der die Werte von zwölf untersuchten Aperitifs angegeben sind. Die Werte der Chinaalkaloide stimmen nach beiden Verfahren gut überein. Der Gehalt der untersuchten Aperitifs an Alkaloiden schwankte zwischen 0,017 und 0,101 *g*. Der Extraktgehalt schwankte zwischen 140 und 200 *g* im Liter, der Alkoholgehalt betrug bei 15° zwischen 14 und 20°.

Bei der Bestimmung des Extraktgehaltes in Spirituosen hat E. Walter[1]) durch Vergleich der verschiedenen Methoden nachweisen können, daß die Wahl der Methode bei diesen Bestimmungen von dem zu prüfenden Produkt abhängt, denn es ist unmöglich, eine bestimmte Methode als die beste zu bezeichnen.

C. Luckow[2]) weist erneut auf die gute Übereinstimmung zwischen der Bestimmung des Alkoholgehaltes auf aräometrischem und auf pyknometrischem Wege hin. Bei Untersuchungen über den Einfluß des Methylalkohols auf die Bestimmung von Fuselöl in Branntwein und Likören konnte F. L. Martin[3]) nachweisen, daß diese Bestimmung bei der Chloroformmethode nach B. Röse in der Modifikation nach K. Windisch[4]), H. Herzfeld[5]) u. a. nicht durch Methylalkohol beeinflußt wird.

Ein Verfahren zur genauen Bestimmung des Methylalkohols in Gärungsprodukten hat J. Gramadzkis[6]) ausgearbeitet. Dieses Verfahren beruht auf der Oxydation des Methylalkohols mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung und einer colorimetrischen Bestimmung desselben mittels Morphins. In der Arbeit wird eine genaue Ausführungsweise der Methode angegeben.

Da die Bestimmung der Acidität von Kartoffelstärke durch Titration zu ungenau ist, so geben C. v. Schéele, I. Afzelius und K. Leander[7]) ein besonderes Verfahren zur Bestimmung des $p_H$-Wertes an.

Zur Bestimmung der Feuchtigkeit von Grünmalz vermischt man nach einer Vorschrift von J. Jerschow[8]) 50 *g* des gut verriebenen

[1]) Deutsche Destillateur-Ztg. **59**, 113 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 4729 (1938). — [2]) Mitt. Inst. f. Gärungsgew. **28**, 9 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 3983 (1938). — [3]) Congr. int. Quim. pura apl. **9**, VI, 272 (1934); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3828 (1937). — [4]) Arb. Kais. Gesundh. Amt **5**, 373 (1899). — [5]) Vgl. diese Ztschrft. **26**, 376 (1887). — [6]) Congr. Chim. ind. Paris **17**, II, 794 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 2518 (1938). — [7]) Ztschrft. Spiritus-Ind. **60**, 163 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1684 (1937). — [8]) Branntwein-Ind. (russ.) **14**, Nr. 3, 26 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3681 (1937).

Produktes mit 100 *ccm* 95%igem Alkohol, läßt die Mischung 6—10 Min. stehen, filtriert und bestimmt die Dichte des Filtrats.

Zur Bestimmung der Maltose und der Dextrine in Würze und reifer Maische gibt W. Jerschow[1]) Arbeitsvorschriften bekannt und fügt ihnen auch Tabellen zur Berechnung der gefundenen Werte bei. Zur Bestimmung der Maltose vermischt man 25 *ccm* der filtrierten Maische mit 5 *ccm* 10%iger Natronlauge und füllt mit Alkohol zu 100 *ccm* auf. Man mischt alles gut durch, filtriert und polarisiert. Zur Bestimmung der Dextrine kocht man 25 *ccm* der filtrierten Würze 10 Min. lang mit 25 *ccm* einer Salzsäure, die durch Verdünnen von 200 *ccm* Salzsäure (D 1,1) zu 1000 *ccm* bereitet wird. Nach dem Kochen verdünnt man sofort durch Zusatz von 25 *ccm* Wasser, kühlt die Mischung ab, setzt 10 *ccm* einer 4%igen Phosphorwolframsäure-Lösung hinzu, füllt dann zu 100 *ccm* auf, filtriert und polarisiert im 100 *mm*-Rohr. Bei Maische verfährt man in derselben Weise.

Eine Schnellmethode zur Bestimmung vergärbarer Substanzen in inulinhaltigem Material wird von L. Zimbler[2]) bekanntgegeben. Man behandelt 3 *g* des zerkleinerten Rohmaterials in einem 500 *ccm*-Kolben mit 200 *ccm* Wasser 5 Min. lang bei 95—97°, kühlt dann auf 80° ab, gibt 5 *ccm* konz. Schwefelsäure (D 1,84) hinzu und läßt sie 5 Min. bei 80° einwirken. Dann kühlt man schnell auf 20° ab, neutralisiert die Mischung mit 30%iger Lauge, füllt mit Wasser auf und filtriert. Vom Filtrat versetzt man 25 *ccm* mit ebenfalls 25 *ccm* Reagens nach G. Luff[3]), das aus einer Lösung von 25 *g* Kupfersulfat, 50 *g* Citronensäure sowie von 143,8 *g* wasserfreiem Natriumcarbonat, aufgefüllt zu 1 *l*, besteht. Die Mischung schließt man an einen Rückflußkühler an und bringt sie innerhalb von 3 Min. zum Kochen, worin man sie 10 Min. erhält. Man kühlt schnell auf 25° ab und fügt in 3—4 Anteilen 25 *ccm* einer 25%igen Schwefelsäure hinzu. Nach einiger Zeit setzt man noch 10 *ccm* einer 30%igen Lösung von Kaliumjodid zu und titriert sofort mit 0,1 n-Thiosulfatlösung. Nebenbei ist ein Blindversuch mit dem reinen Reagens nach Luff auszuführen. In der Originalarbeit werden Tabellen zur Bestimmung der Fructose und der vergärbaren Stoffe aus den Titrationsergebnissen mitgeteilt.

Zur Messung von Hefemengen kann man nach C. Enders und K. Kärnbach[4]) das Colorimeter nach Lange sehr gut verwenden, indem man durch Messung der Trübungen die Hefemengen bestimmt. Ebenso leistet es auch gute Dienste zur Verfolgung der Absetzgeschwindigkeit verschiedener Heferassen.

Nach einer Arbeit von G. Medwedew und A. Schelaumowa[5]) kann man die Bestimmung der Zellzahl in Hefesuspensionen auch mit dem Nephelometer nach H. Kleinmann[6]) ausführen. Die Verfasser

[1]) Spiritus-Ind. (russ.) **13**, Nr. 8, 36 (1935); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3828 (1937). — [2]) Branntwein-Ind. (russ.) **15**, 23 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 1691 (1938). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **42**, 116 (1903). — [4]) Chem. Ztg. **61**, 1002 (1937). — [5]) Biochem. Ztschrft. **289**, 52 (1937). — [6]) Biochem. Ztschrft. **234**, 25 (1931); vgl. diese Ztschrft. **95**, 350 (1933).

führten zur Kontrolle der nephelometrischen Bestimmung auch Zählungen mit der Thomaschen Zählkammer aus, die gute Übereinstimmung der Resultate gaben. Bei der nephelometrischen Zählung wurden die Resultate weder durch die Größe der einzelnen Zellen noch durch Veränderungen der Oberfläche beeinflußt. Die zu diesem Zwecke ausgeführten Versuche wurden mit Hefesuspensionen in Wasser, m- und 1,5 m-Kochsalzlösung angestellt, wobei die Suspensionen in 1,5 m-Kochsalzlösung eine deutliche Plasmolyse zeigten. Außerdem variierte der Umfang der Zellen bei diesen Versuchen um das Zweifache.

W. Dehio.

## 2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

**L. Hänel. K. Fresenius. R. Strohecker.**

**Brennstoffe. Kraftstoffe.** Zum Verfahren der Berechnung des Heizwertes eines flüssigen Brennstoffes liefern M. N. Dudinski und W. K. Nikiforow[1]) durch Mitteilung von zwei Formeln, die nach der statistischen Methode abgeleitet werden, einen Beitrag. Die folgenden Formeln bringen die Beziehung zwischen der Wärmemenge $Q_b$, dem mittleren Molekulargewicht der Flüssigkeit oder der entsprechenden Fraktion M und dem mittleren Siedepunkt zum Ausdruck: $Q_b = 1000.b$; $Q_b - 1000.t^2\,(\alpha t - \beta).M.$ b, $\alpha$ und $\beta$ sind in diesen Formeln Konstanten. Für die verschiedensten Fraktionen russischen Erdöls geben diese Gleichungen Resultate, welche mit den experimentell ermittelten Heizwerten besser übereinstimmen als die nach anderen Formeln berechneten Werte.

Über eine einfache und schnelle Bestimmung des Heizwertes von Brennstoffen unter Angabe des benutzten Apparates berichten P. Woog, J. Givaudon und P. Dacheux[2]). Die verschiedenen Möglichkeiten, die Heizwertbestimmung in der Ferybombe einfacher und schneller zu gestalten, werden erörtert. Wird statt der Bombe ein Bakelitzylinder verwendet, auf dessen Innenfläche sich 840 Eisen-Konstantan-Elemente befinden, um die Verbrennungswärme elektrisch zu messen, so ergeben sich keine eindeutigen Resultate. Eine calorimetrische Messung, bei der das in dem Calorimetergefäß befindliche Wasser durch Perchloräthylen ersetzt wird, ergibt sehr gleichmäßige Resultate mit geringer Fehlergrenze. Eine vollständige Bestimmung kann in 45 Min. ausgeführt werden.

Für die Kontrolle von Schnellmethoden zur Bestimmung des Gesamtschwefels in Kohlen führte M. G. Schifrin[3]) vergleichende Versuche aus. Der Schwefelgehalt der analysierten Kohlen betrug zwischen 1,88 und 6,45%. Die zur Verwendung gelangenden Methoden waren: 1. die Verbrennung der Kohle mit dem Gemisch nach A. Eschka[4]),

[1]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **10**, 158 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 2986 (1938). — [2]) Angew. Chem. **50**, 881 (1937). — [3]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 824 (1936); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 1511 (1938). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **13**, 344 (1874).

2. die Verbrennung mit einem Gemisch von Braunstein und Soda, 3. die Verbrennung der Analysensubstanz in einer calorimetrischen Bombe im Luft- oder im Sauerstoffstrom. Bei allen drei Verfahren wurde anschließend mit der Bariumchromatmethode nach L. W. Andrews[1]) bzw. G. Bruhns[2]) gearbeitet. Sowohl bei der Verbrennung der Kohle nach Eschka als auch mit dem Braunstein-Sodagemisch wurden Resultate erhalten, die mit den Ergebnissen der gravimetrischen Sulfatbestimmung bis auf 0,1% übereinstimmten. Werden die Kohlen mit dem Braunstein-Sodagemisch verbrannt, so wird die Entfernung der Phosphate sowie des Eisens und des Aluminiums überflüssig. Sehr rasch arbeitet das Verfahren in der calorimetrischen Bombe; bei hohen Schwefelgehalten beträgt die Genauigkeit jedoch nur $\pm$ 0,2%. Durch Verbrennung der Kohle im Luftstrom tritt Bildung von Sulfaten in der Asche ein, sodaß die erhaltenen Resultate durchschnittlich um 0,4% niedriger liegen als bei der Methode nach Eschka. Wird dagegen die Verbrennung im heftigen Sauerstoffstrom unter rascher Verschiebung des Schiffchens in dem erwärmten Ofen vorgenommen, so bilden sich in der Asche keine Sulfate und die erhaltenen Analysenzahlen stimmen mit den Werten nach Eschka innerhalb einer Grenze von 0,25% überein. Für alle Fälle, in denen diese Genauigkeit genügt, wird die Verbrennungsmethode im Sauerstoffstrom wegen der Zeitersparnis empfohlen.

Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung der Huminsäuren von W. T. Palwelew[3]) beruht auf einer Modifikation der Methode von Sven Odén[4]). An Stelle des Merckschen Huminsäurepräparates findet eine Standardkohle als Vergleichsubstanz Verwendung. Es wird 0,1 *g* der zu untersuchenden Kohle eingewogen, mit 100 *ccm* 0,1 n-Kalilauge 1 Stde. gekocht und in einen 500 *ccm*-Meßkolben filtriert. Der Rückstand wird nochmals mit 50 *ccm* 0,1 n-Kalilauge ausgekocht. Nötigenfalls erfolgen noch weitere Extraktionen mit geringeren Mengen der Kalilauge. Die zur Colorimetrie verwendete Lösung darf nicht intensiver als strohgelb gefärbt sein. Die Vergleichslösung wird dadurch hergestellt, daß man 1—5 *g* Standardkohle mit 800 *ccm* einer 1%igen Natronlauge 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt, zu 1 *l* auffüllt und stehen läßt. Man filtriert 200 *ccm* der Lösung und säuert das Filtrat mit 20%iger Salzsäure an. Die ausgeschiedenen Huminsäuren wägt man nach Auswaschen und Trocknen und bestimmt ihren Aschengehalt. Der Huminsäuregehalt der Standardkohle ergibt sich dann durch einfache Berechnung.

Über die Membran der Sporen und Pollen teilen F. Zetzsche und E. Ziegler[5]) im Rahmen ihrer Untersuchungen eine mikrochemische Methode zur Bestimmung und Isolierung des Polymerbitumens mit. Eine quantitative Bestimmung der Sporopollenine, Cutine, polymeren Harze und ähnlicher Verbindungen, welche in Braun- und Steinkohlen vorkommen und als Polymerbitumen bezeichnet werden,

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **29**, 684 (1890). — [2]) Diese Ztschrft. **45**, 573 (1906). — [3]) Chem. d. festen Brennstoffe (russ.) **6**, 770 (1935); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 485 (1937). — [4]) Die Huminsäuren, S. 135 (1919). — [5]) 13. Mitt. Brennstoff-Chem. **18**, 395 (1937).

wurde bereits früher beschrieben[1]). Dieses Verfahren wird nunmehr in den mikrochemischen Bereich übertragen. Zur Verwendung gelangt ein von der Firma Schott u. Gen. (Jena) hergestellter, 2—4 *g* schwerer Apparat, der den üblichen Büchnertrichtern ähnelt, aus Apparateglas und einer Glasfrittenplatte 1 G3 besteht und durch eingeschliffene Verschlußkappen oder Deckel an der unteren und oberen Öffnung verschlossen werden kann. Der Apparat wird nach Trocknung im Exsiccator über Phosphorpentoxyd ohne Deckel und Verschlußkappe gewogen. Nach erfolgter Einwage von 10—60 *mg* Sporopollenin wird die untere Verschlußkappe aufgesteckt, sodann werden 5—10 Tropfen Brom auf die Substanz getropft; darauf wird der Deckel aufgesetzt und durch einen Gummizug mit der Verschlußkappe verbunden. Man läßt 24 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen und fügt dann 10—15 Tropfen rauchender Salpetersäure zu. Nach weiterem 15—16stündigem Stehen nimmt man Deckel und Verschlußkappe ab und entfernt die im Apparat befindliche Flüssigkeit durch schwaches Saugen. Der Rückstand wird zuerst 3—4mal mit je 20 Tropfen rauchender Salpetersäure und dann 2—3mal mit je 10—20 Tropfen konz. Salpetersäure gewaschen. Schließlich wäscht man mit destilliertem Wasser so lange nach, bis das Filtrat säurefrei ist. Nach dem Auswaschen mit Wasser wird der Apparat wiederholt mit Alkohol gefüllt, den man durchtropfen läßt; hierauf wird der Alkohol durch Äther verdrängt. Schließlich wird noch 5 Min. lang Luft durchgesaugt und der Apparat innerhalb 24 Stdn. im Exsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet. Während die Ausführung der Makromethode 4—5 Stdn. benötigt, lassen sich die verschiedenen Arbeitsgänge der Mikromethode in 1 Stde. ausführen. Die Reinigung des Apparates erfolgt durch Einlegen in Chromschwefelsäure sowie Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Äther. Die nach der Mikromethode erhaltenen Werte stimmen mit denjenigen der Makromethode gut überein.

Eine Methode zur Feststellung von Wassergehaltsspannen in Braunkohlenknörpeln hat K. Säuberlich[2]) ausgearbeitet; gleichzeitig hat der Verfasser Untersuchungen über das Verhalten von Wassergehaltsspannen in Abhängigkeit von Korngröße und Trocknungstemperatur eingeleitet. Das Verfahren beruht auf der Ermittlung des Wassergehaltes vom Abrieb, der bei gleichmäßigem Abschälen der Knörpel durch eine rotierende Raspel anfällt. Die Methode ließ sich mit Ausnahme von Rohbraunkohle auf verschiedene Arten von Braunkohlen bei Korngrößen von $^{8}/_{10}$—$^{2}/_{3}$ *mm* anwenden. Die Untersuchungen wurden mit mitteldeutschen, rheinischen und Lausitzer Kohlen durchgeführt. In allen Fällen ergab sich die Abhängigkeit der Wassergehaltsspannen von der Korngröße, der Trocknungstemperatur und den Ausgangswassergehalten.

Eine Methode zur beschleunigten Bestimmung der zulässigen Feuchtigkeit des Torfes bei dessen Verbrennung [G. A.

[1]) F. Zetzsche und O. Kälin, vgl. diese Ztschrft. **91**, 146 (1933). — [2]) Braunkohlenarch. Heft **48**, 3 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 1709 (1938).

Sikejew[1])] vermeidet die langwierige Trocknung des Torfes bis zum lufttrockenen Zustand, indem das Untersuchungsmaterial bis zu einer Korngröße von 1 *cm* und weniger zerkleinert und dann zuerst 4 Stdn. und anschließend nochmals 1 Stde. bei 105° getrocknet wird. Der Gewichtsverlust des Materials wird dann als Wassergehalt des Torfes angegeben.

Eine Schnellmethode zur Bestimmung von Calcium und Magnesium in der Asche von Torf und Sapropelen hat J. I. Kasakow[2]) ausgearbeitet. Die Methode ist eine Modifikation der von P. J. Fox[3]) angegebenen Arbeitsweise. Man fällt aus der Asche die Sesquioxyde nach der Acetatmethode und neutralisiert das Filtrat mit Ammoniak. Zu der neutralen Lösung gibt man 10 *ccm* einer 15%igen Ammoniumchloridlösung und versetzt bis zur schwach sauren Reaktion mit Essigsäure. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt, langsam mit 10 *ccm* einer gesättigten Ammoniumoxalatlösung versetzt, 20 Min. zum Kochen erhitzt und dann weitere 30 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Nachdem die heiße Lösung mit wäßrigem Ammoniak schwach lackmusalkalisch gemacht ist, fügt man, ohne vorherige Abtrennung des Calciums, 20 *ccm* einer 1%igen Ammoniumarsenatlösung sowie 3—4 *ccm* konz. wäßriger Ammoniaklösung unter dauerndem Rühren zu. Nach 18—20stündigem Stehen der Reaktionslösung wird der Calcium-Magnesium-Niederschlag abfiltriert und mit 2½%iger wäßriger Ammoniaklösung 5—6mal gewaschen. Man spült den Niederschlag mit 100 *ccm* heißem Wasser in einen Kolben um, kocht ihn 3—4 Min. und säuert dann mit 10 *ccm* Schwefelsäure (1:2) an. Nach dem Lösen des Niederschlages titriert man mit Kaliumpermanganat zur Bestimmung des Calciums. Nach der Calciumbestimmung fügt man weitere 25 *ccm* der verdünnten Schwefelsäure zu und kocht einige Minuten. Der Kolbeninhalt wird gut durchgeschüttelt, bleibt einige Minuten verschlossen stehen und wird dann mit 3 *g* Kaliumjodid versetzt. Der Kolben muß rasch mit einem Glasschliff verschlossen werden; er bleibt dann 15 bis 20 Min. auf dem Wasserbad stehen, wobei die Arsensäure zu Arsentrioxyd reduziert wird. Beträgt der Magnesiumgehalt mehr als 30 *mg*, so muß man 4 *g* Kaliumjodid zusetzen und die Lösung 30 Min. erwärmen. Nach dem Erhitzen wird der Kolben rasch abgekühlt und das freie Jod titriert.

Über die Bestimmung kleinster Naphthalinmengen im Koksofengas nehmen H. Seebaum und E. Hartmann[4]) Untersuchungen vor. Um selbst bei Bodentemperaturen, wie sie in harten Wintern vorkommen, gegen jegliche Naphthalinabscheidung in Ferngasnetzen gesichert zu sein, darf bei den heute üblichen Betriebsdrucken der Naphthalingehalt keineswegs höher sein als 1 *g* je 100 *cbm* Gas. Um diese geringen Mengen noch mit Sicherheit erfassen zu können, wird die Methode der Naphthalinbestimmung mit Pikrinsäure in allen ihren Phasen nochmals genauestens studiert, wodurch sich verschiedene Bedingungen ergeben, die unbedingt eingehalten werden müssen. Neben der Notwendigkeit des

[1]) Torf-Ind. (russ.) 1937, Nr. 5/6, 23; durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 1713 (1938). — [2]) Chem. d. festen Brennstoffe (russ.) **7**, 181 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3698 (1937). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **54**, 420 (1915). — [4]) Brennstoffchemie **18**, 460 (1937).

Fällens mit Pikrinsäure in der Kälte wird darauf hingewiesen, daß es bei Gehalten von 1 *g* je 100 *cbm* unerläßlich ist, Gasmengen von über 1 *cbm* für den Versuch anzuwenden, um genügende Mengen titrierbarer Säure zur Verfügung zu haben. Ferner ist es erforderlich, Waschflaschen zu verwenden, die ein restloses Ausspülen des Pikrats, insbesondere aus dem Einleitungsrohr, ermöglichen. Eine solche Waschflasche (Modell Ruhrgas) enthält als wesentliche Neuerung kurz hinter dem rechten Winkel des Einleitungsrohres einen Normalschliff, sodaß man mit Hilfe eines Gummiwischers alle Teile der Flasche erfassen kann. Nach der Fällung muß in einem Frittentiegel möglichst scharf abgesaugt werden, um aus dem flockigen Pikratniederschlag auch noch die geringsten Mengen freier Pikrinsäure zu entfernen. Zur Entfernung des abgenutschten Pikrates wird der Tiegel nach guter Säuberung in einen Trichter von etwa 10 *cm* oberem Durchmesser eingesetzt. Der Trichter befindet sich auf einem Erlenmeyerkolben von 500 *ccm* Inhalt; er wird so lange mit heißem Wasser ausgespritzt, bis die letzten Spuren von Pikrinsäure entfernt sind. Insgesamt verwendet man 300 *ccm* heißes Wasser. Die Lösung in dem Erlenmeyerkolben wird sodann bis zum völligen Verschwinden des Naphthalingeruchs gekocht. Selbst bei vorsichtigstem Arbeiten bleiben Spuren von Pikrat in der Glasfritte hängen, sodaß bei der nachfolgenden Titration eine Korrektur vorgenommen werden muß. Durch Versuche mit den verschiedensten Tiegeln wurde dieser Wert im Mittel zu 0,15 *ccm* einer 0,1 n-Säure bestimmt. Bei Verwendung von 0,1 n-Natronlauge und Phenolphthalein ergibt sich bei der Titration von Pikrinsäurelösungen geringer Normalität ein Fehler von durchschnittlich 5%. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Forscher[1]) bei der jodometrischen Bestimmung von schwachen Säuren wurde gefunden, daß bei Titration von Pikrinsäure mit Jodid-Jodat und Natriumthiosulfat unter Stärkezusatz die Versuchsbedingungen sehr genau erfüllt werden müssen, um in die bei der Natronlaugemethode ohne weiteres zu erreichende Fehlergrenze von 5% zu gelangen. Wichtig ist ein erheblicher Überschuß von Jodid-Jodat sowie das Einhalten einer gewissen Reaktionszeit, die abhängig ist von der Normalität der Pikrinsäurelösung. Die zu titrierende Lösung muß stets abgekühlt werden. Neben der größeren Genauigkeit der Titration von Pikrinsäurelösungen mit 0,1 n-Natronlauge darf nicht unberücksichtigt bleiben, daß bei diesem Verfahren die Lösungen heiß titriert werden können und somit eine Zeitersparnis eintritt. Ferner soll der Farbumschlag von Gelb nach Orange bei sehr verdünnten Lösungen leichter zu erkennen sein als der von Grün nach Gelb.

Über die Maßnahmen bei der Bestimmung des Bleitetraäthyls in Benzinen stellen V. Prever und N. Foglino[2]) vergleichende Untersuchungen an. Sie fällen das Blei mit einer 10%igen Lösung von Brom in Chloroform als Bleibromid und waschen anschließend den Niederschlag mit Schwefelkohlenstoff. Das Verfahren wird von der Soc. Nafta-Shell angewandt. Ferner schütteln sie das Benzin mit konz. Salpeter-

[1]) M. Gröger, vgl. diese Ztschrft. **28**, 373 (1889). — [2]) Annali Chim. Appl. **27**, 142 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 703 (1937).

säure und anschließend mit Wasser und wiederholen diese Arbeitsweise dreimal. Der wäßrige Extrakt wird mit konz. Schwefelsäure zweimal eingedampft und durch einen Goochtiegel filtriert. Diese Arbeitsweise wird von der Raffineria Triestina angewandt. Ein drittes Verfahren, wie es im Zentrallaboratorium der Fiat in Anwendung ist, beruht darauf, daß man das Benzin am Rückflußkühler mit der gleichen Menge konz. Salzsäure kocht, vom Niederschlag dekantiert und diesen in ein Becherglas überführt. Man wäscht wiederholt mit heißem Wasser nach und fällt das Blei als Bleisulfat. Die drei Verfahren liefern gut übereinstimmende Werte; sie fallen bei dem zweiten Verfahren häufig etwas zu hoch aus, während die dritte Arbeitsweise leicht etwas zu niedrige Werte liefert.

Eine Methode zum Nachweis und zur Bestimmung metallorganischer Verbindungen, insbesondere von Bleitetraäthyl und Nickelcarbonyl hat B. Steiger[1]) ausgearbeitet. Die Methode ist für Benzine und andere Kraftstoffe sowie für Öle anwendbar. Zum Nachweis des Bleitetraäthyls in Benzinen wird Dithizonlösung in Chloroform oder in Tetrachlorkohlenstoff[2]) verwendet. Zur Ausführung des Nachweises werden 1—2 Tropfen des zu prüfenden Benzins auf Filtrierpapier (Schleicher & Schüll, Nr. 601 oder 589) aufgetropft und 30 Sek. lang dem Licht einer Quecksilberdampflampe ausgesetzt. Sobald das Benzin verdampft ist, wird mit einer Lösung von 3 *mg* Dithizon in 3 *ccm* Lösungsmittel getüpfelt. In Gegenwart von Blei färbt sich der grüne Benzinfleck rot. Sind die zu untersuchenden Benzine stark gefärbt, so müssen sie vor der Prüfung mit aktiver Kohle ausgeschüttelt werden. Die bei Crackbenzin auftretende gelbe Zone stört die Reaktion nicht. Zum sicheren Nachweis von Crackbenzin schüttelt man eine Probe mit konz. Salpetersäure, wobei die untere Schicht eine tieforange Färbung annimmt. Zur qualitativen Bestimmung von Bleitetraäthyl in Ölen verdünnt man 100—250 *ccm* der Probe mit 3% Normalbenzin und unterwirft das Gemisch einer Wasserdampfdestillation. Im Destillat ist in erster Linie neben dem Benzin die Bleiverbindung enthalten. Der weitere Verlauf der Prüfung ist der gleiche wie bei Benzinen. Zur quantitativen Bestimmung des Bleitetraäthyls werden 10 *ccm* Benzin mit 40 *ccm* Benzol, das auf Thiophenfreiheit geprüft worden ist, verdünnt und in einer offenen Glasschale 45 Min. dem ultravioletten Licht ausgesetzt. Es scheiden sich Flocken aus, die im Scheidetrichter durch zweimaliges Extrahieren mit je 10 *ccm* 10%iger Essigsäure entfernt werden. Die Benzinlösung schüttelt man dann zweimal mit je 10 *ccm* Wasser und füllt die wäßrige Ausschüttelung im Meßkolben auf 100 *ccm* auf. 10 *ccm* dieser Lösung macht man im Scheidetrichter mit einer wäßrigen 0,5%igen Ammoniaklösung schwach alkalisch und schüttelt mit 5 *ccm* einer Lösung von 6 *mg* Dithizon in 100 *ccm* Tetrachlorkohlenstoff gut durch. In einem anderen Scheidetrichter wird die gefärbte Benzinlösung so oft mit je 1 *ccm* frischer Dithizonlösung geschüttelt, bis kein Farbumschlag mehr erfolgt. Die Dithizonlösungen werden vereinigt und zur Entfernung des über-

[1]) Petroleum **33**, Nr. 27, Motor. **10**, 3 (1937). — [2]) Hellmut Fischer und Grete Leopoldi, vgl. diese Ztschrft. **100**, 129 (1934).

schüssigen Dithizons so oft mit je 5 *ccm* einer 1%igen Kaliumcyanidlösung geschüttelt, bis sie völlig farblos geworden sind. Man wäscht dann mit 50 *ccm* Wasser, trennt die Tetrachlorkohlenstoffschicht ab, filtriert diese durch ein Faltenfilter und füllt entweder auf 10 oder auf 20 *ccm* Gesamtvolumen auf. Die Konzentration der roten Lösung wird colorimetrisch mit dem Pulfrich-Stufenphotometer bei Verwendung eines Blaufilters S 47/36 mit einem Durchlässigkeitsmaximum bei 458 *mμ* bestimmt. Die Ermittlung des Bleitetraäthylgehaltes in Ölen erfolgt nach der Verdünnung mit Normalbenzin und einer Wasserdampfdestillation, wie sie auch zum qualitativen Nachweis ausgeführt wird, in der gleichen Weise wie die Bestimmung der Bleimenge in Benzinen. Soll das Nickelcarbonyl in Treibstoffen ermittelt werden, so erhitzt man 100—200 *ccm* der Proben mit 100 *ccm* einer alkoholischen oder acetonischen 1%igen Lösung von Dimethylglyoxim 20 Min. lang am Rückflußkühler; die Schnelligkeit, mit der sich der rote Niederschlag von Nickeldimethylglyoxim bildet, hängt von der Menge des vorhandenen Nickels ab; nach 12 Stdn. ist die Ausfällung beendet. Der Niederschlag wird durch Zentrifugieren abgetrennt. Seine Menge bzw. der Prozentgehalt an Nickel läßt sich mit einiger Genauigkeit bestimmen, wenn man das Zentrifugenröhrchen vorher empirisch geeicht hat. Auch die photometrische Bestimmung des Nickelgehaltes nach R. Juza und R. Langheim[1]) wird empfohlen. Liegen zur Untersuchung nickelcarbonylhaltige Öle vor, so werden Proben von 50—100 *ccm* mit Petroläther auf das Fünffache ihres Volumens verdünnt und mit 100 *ccm* einer 1%igen Lösung von Dimethylglyoxim in Aceton versetzt. Nachdem man 30 Min. am Rückflußkühler erwärmt hat, läßt man mehrere Stunden stehen und trennt den Niederschlag je nach der Menge entweder durch Filtrieren oder durch Zentrifugieren ab. Die Bestimmung des Nickelgehaltes erfolgt entweder wiederum durch Zentrifugieren in geeichten Röhren oder aber durch Photometrie.

Einen Nachweis von Blei aus Äthylblei liefert H. Siebeneck[2]), indem er gleichzeitig Beobachtungen über die Flüchtigkeit des Bleitetraäthyls anstellt. Es war die Aufgabe gestellt worden, Blei-Ionen in Verdünnungen nachzuweisen, die unterhalb der physiologisch schädlichen Menge lagen. Die bekannten anorganischen qualitativen Nachweise genügten nicht. Das im vorausgehenden von B. Steiger zum Bleinachweis empfohlene Phenylthiocarbazon (Dithizon) lieferte bei den vorliegenden Konzentrationen keine eindeutigen Resultate. Weiterhin wurden geprüft Benzidin, Tetraäthyldiaminodiphenylmethan, o-Amidobenzoesäure und Pikrolonsäure. Die Ergebnisse waren meist nicht eindeutig und daher unbefriedigend. Empfohlen wird die Verwendung von Dimercaptolthiodiazol, das auch in sehr großen Verdünnungen der Bleisalzlösungen einen eigelben Niederschlag ergibt. Die Empfindlichkeitsgrenze ist 3 *mg* Blei im Liter. Zum qualitativen Nachweis von Blei in Kraftstoffen wurde ein mit 0,083% aufgebleites Benzin untersucht. 4—5 *ccm* des

[1]) Angew. Chem. **50**, 255 (1937). — [2]) Öl, Kohle, Erdöl, Teer **13**, 1193 (1937).

Benzins wurden mit 10 Tropfen einer 2%igen Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff versetzt, wiederholt geschüttelt und bis zur völligen Entfärbung, die nach 5—10 Min. eingetreten war, stehen gelassen. Nunmehr wurden zum Lösen des gebildeten Bleibromids 1 *ccm* destilliertes Wasser und 2 Tropfen einer 1%igen wäßrigen Lösung von Dimercaptolthiodiazol zugefügt. Bei diesem Benzin und bei solchen mit noch wesentlich geringeren Bleimengen trat sofort ein eigelber Niederschlag auf. — Es wird weiterhin der Beweis geführt, daß Bleitetraäthyl mit Kohlenwasserstoffdämpfen bei Temperaturen, die im Bereich der Tagestemperaturen liegen, flüchtig sind.

Über eine Schnellmethode zur Bestimmung des Bleiäthylgehaltes von Betriebsstoffen berichtet W. Ulrich[1]). Die bekannten Methoden der Bestimmung von Bleitetraäthyl[2]) sind zu langwierig. In dem Bestreben, eine Schnellmethode auszuarbeiten, wurde versucht, das als Bromid gefällte Blei zur Wägung zu bringen. Die so erhaltenen Werte liegen jedoch meist etwas zu niedrig. Schnell und mit hinreichender Genauigkeit kommt man zum Ziel, wenn man 100 *ccm* des zu untersuchenden Treibstoffes nach vorausgehender Filtration bei 20° im Scheidetrichter mit 10 *ccm* einer 10%igen Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff versetzt und das Gemisch 30 Sek. lang schüttelt. Anschließend werden 5 *ccm* einer 65%igen Salpetersäure zugegeben und bis zur völligen Lösung des Bleibromidniederschlages geschüttelt. Die abgesetzte Salpetersäure wird in einen gewogenen hohen Porzellantiegel von 50 *ccm* Inhalt abgelassen. Das im Scheidetrichter zurückbleibende Benzin wird noch zweimal mit je 5 *ccm* 10%iger Salpetersäure ausgewaschen und mit der ersten Säure vereinigt. Nachdem zu der salpetersauren Lösung 1 *ccm* 10%ige Schwefelsäure gegeben wurde, engt man vorsichtig auf dem Dampfbad ein und erhitzt anschließend über der freien Flamme. Der Rückstand wird nochmals mit wenig verdünnter Salpetersäure oxydiert und dann mit 2 Tropfen konz. Schwefelsäure abgeraucht. Die Methode eignet sich insbesondere für Reihenbestimmungen, da sich leicht vier Bestimmungen nebeneinander in $2^1/_2$ Stdn. ausführen lassen. Liegen zur Untersuchung alkoholhaltige Treibstoffe vor, so muß zur Vermeidung einer zu heftigen Reaktion beim Eindampfen der Salpetersäure der Alkohol erst einmal mit 50 *ccm* und dann zweimal mit je 25 *ccm* destilliertem Wasser ausgeschüttelt werden.

Zur Bestimmung von Blei in der Doktorlösung[3]) arbeitet E. W. Ellis[4]) folgendermaßen: Die zu prüfende Doktorlösung wird mit Essigsäure angesäuert und dann erhitzt. Die heiße Lösung wird mit Molybdänsäure titriert, wobei eine 0,5%ige wäßrige Tanninsäurelösung als

[1]) Öl, Kohle, Erdöl, Teer **14**, 131 (1938). — [2]) Siehe auch K. Dosios und Jenny Pierri, diese Ztschrft. **81**, 214 (1930). E. L. Baldeschwieler, vgl. diese Ztschrft. **91**, 464 (1933). G. L. Clark und H. A. Smith, vgl. diese Ztschrft. **89**, 236 (1932). G. Edgar und G. Calingaart, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **1**, 221 (1929). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **90**, 151, Anm. 1 (1932). — [4]) Refiner natur. Gasoline Manufacturer **15**, 335 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1492 (1937).

Indikator dient. Die Titration ist beendet, sobald sich die Lösung deutlich gelb färbt.

Über die Bestimmung aromatischer Kohlenwasserstoffe in rumänischen Naturbenzinen haben C. Cândea und E. Macovski[1]) Untersuchungen angestellt. Sie stellen fest, daß eine Mischung von Borsäure und Schwefelsäure, wie sie für die Bestimmung ungesättigter Kohlenwasserstoffe empfohlen wird, auch aromatische Kohlenwasserstoffe angreift, wenn der Gehalt des zu untersuchenden Benzins an ungesättigten Verbindungen gering ist. Zur Analyse rumänischer Benzine, soweit sie arm an ungesättigten Kohlenwasserstoffen sind, ist es deshalb zweckmäßig, diese Methode nicht anzuwenden, sondern sofort mit einer Phosphorpentoxyd-Schwefelsäure-Mischung, wie sie zur Bestimmung von Aromaten dient, zu arbeiten. Die dadurch auftretende Fehlergrenze hält sich noch innerhalb der üblichen Versuchsfehler.

Über die Bestimmung organischer Peroxyde, besonders in Kraftstoffen liegt eine Arbeit von H. Hock und O. Schrader[2]) vor. Den Verfassern war es im Verlauf ihrer Untersuchungen gelungen, definierte Peroxyde aus autoxydierten flüssigen Kohlenwasserstoffen zu isolieren[3]). An diesen Stoffen wurde die Methode von J. A. Yule und C. P. Wilson[4]) zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffs in Kraftstoffen einer exakten Nachprüfung unterzogen, wobei sich ergab, daß je nach den Versuchsbedingungen schwankende Resultate erzielt werden. Die Methode von Y. R. Naves[5]) zur Bestimmung der Peroxyde in ätherischen Ölen liefert zwar gute Ergebnisse, verlangt aber eine etwas umständliche Arbeitsweise. Es wurde versucht, die Zersetzung von Eisenpentacarbonyl durch Tetralinperoxyd nach der Formel:

$$2\,Fe(CO)_5 + 13\,C_{10}H_{11}OOH = Fe_2O_3 + 13\,C_{10}H_{11}OH + 10\,CO_2$$

für eine quantitative Bestimmung des aktiven Sauerstoffs nutzbar zu machen. Abgesehen davon, daß bei dieser Umsetzung die Auswage an Eisenoxyd nur etwa $^1/_{13}$ der Einwage an Peroxyd entspricht, ergibt sich als besondere Schwierigkeit, daß das Eisenoxyd je nach der Art des Treibstoffes mehr oder weniger kolloidal in Lösung geht und nicht filtrierbar ist. Ein anderer Versuch, Titantrichlorid auf Tetralinperoxyd einwirken zu lassen, schlug fehl, da nur etwa die Hälfte derjenigen Menge Titantrichlorid verbraucht wird, welche der Gleichung:

$$C_{10}H_{11}OOH + 2\,Ti^{\cdots} + 2\,H^{\cdot} = C_{10}H_{11}OH + 2\,Ti^{\cdots\cdot} + H_2O$$

entspricht. Bessere Erfolge in der Bestimmung der Peroxyde wurden mit der Anwendung von Zinnchlorür als Reduktionsmittel erzielt, wobei zur Bestimmung des überschüssigen Zinnchlorürs nicht wie bei Y. R. Naves Jod, sondern nach dem Vorschlag von W. Schluttig[6]) Ferrichlorid verwendet wurde. Schluttig oxydiert das Zinnchlorür mit Eisenchlorid und benutzt als Indikator Indigocarmin, das hierbei von Gelb in Blau umschlägt.

---

[1]) Bull. sci. Ecole polytechn. Timisoara (rum.) **7**, 301 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 2987 (1938). — [2]) Brennstoffchemie **18**, 6 (1937). — [3]) H. Hock und W. Susemihl, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **66**, 61 (1933). — [4]) Ind. Eng. Chem. **23**, 1254 (1931). — [5]) Vgl. diese Ztschrft. **96**, 302 (1934). — [6]) Diese Ztschrft. **70**, 55 (1927).

Zur Einstellung der verwendeten Zinnchlorürlösung werden in einen mit Kohlensäure gefüllten Erlenmeyerkolben etwa 1,5 n-Zinnchlorürlösung gegeben, 20 *ccm* Salzsäure (D 1,13) und 10 Tropfen einer 0,5%igen Indigocarminlösung zugesetzt; unter dauerndem Überleiten von Kohlensäure titriert man nun mit 0,1 n-Eisenchloridlösung, bis die Lösung von einem saftigen Gelb über Grün nach Blau umschlägt. Der Fehler ist kleiner als $3^0/_{00}$. Wichtig ist eine hohe Salzsäurekonzentration; Alkohol stört bei der Titration, was mit Rücksicht auf den Spritbeimischungszwang zu Kraftstoffen von größter Wichtigkeit ist. Zur Bestimmung der Peroxyde werden in einem mit Kohlensäure gefüllten Erlenmeyerkolben 10 *ccm* Zinnchlorürlösung und 10—20 *ccm* des zu untersuchenden Treibstoffes unter dauerndem Einleiten von Kohlensäure und Umschütteln 5 Min. im Wasserbad von $95^0$ erwärmt und hierauf rasch auf Zimmertemperatur abgekühlt. Nach Zufügen von 20 *ccm* Salzsäure und 10 Tropfen Indikatorlösung wird unter fortgesetztem Einleiten von Kohlensäure das überschüssige Zinnchlorür zurücktitriert. Der Indikator schlägt hierbei meist nach Dunkelgrün um. Ist die Reduktion des Peroxyds nicht vollständig gewesen, so wird der Indikator zerstört und man erhält keinen Umschlag. Bei ungefärbten Brennstoffen wird die unvollständige Reduktion der Peroxyde daran erkannt, daß beim Zutropfen des Eisenchlorids an der Eintropfstelle vorübergehend ein rostbrauner Schimmer auftritt.

Eine Methode zur Trennung von Kohlenwasserstoffgemischen mittels Phenols haben R. Vondráček und J. Dostál[1]) ausgearbeitet. Das Verfahren dient hauptsächlich zur Trennung der Kohlenwasserstoffe von Benzinen. Zur Verwendung gelangt Phenol mit einem Wassergehalt von 5%. *Zur Ausführung der Trennung* wird das zu untersuchende Benzin in enge Fraktionen mit einer Siedepunktsgrenze von $2^0$ fraktioniert. Die erhaltenen Fraktionen werden nun derart zu einer Reihe zusammengestellt, daß die Fraktion niedrigster Dichte das erste und diejenige der höchsten Dichte das letzte Glied bildet. Die einzelnen Glieder dieser Reihe werden nacheinander mit dem wäßrigen Phenol ausgeschüttelt, bis das Volumen der einzelnen Fraktionen etwa um die Hälfte abgenommen hat. Sowohl die Extrakte als auch die Rückstände der einzelnen Fraktionen werden vom Phenol befreit und gegebenenfalls refraktioniert. Nachdem die so erhaltenen Kohlenwasserstoffe bzw. Kohlenwasserstoffgemische erneut nach der Dichte zu einer Reihe geordnet sind, werden sie nochmals mit Phenol extrahiert. Auf diese Weise gelingt es, fast völlig reine Naphthene zu isolieren und die Grenzkohlenwasserstoffe nahezu frei von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu erhalten. Das Verfahren ist infolge der großen Zahl von notwendigen Ausschüttelungen in seiner Handhabung reichlich umständlich. In größeren Mengen wurden aus dem untersuchten Benzin isoliert und identifiziert: 2-Methylpentan, $D^{20}$ 0,6563, $n_D^{20} = 1{,}3726$, Kp 60,5 bis $60{,}6^0$; n-Hexan, $D^{20}$ 0,6605, $n_D^{20} = 1{,}3756$, Kp $66{,}7^0$; n-Heptan, $D^{20}$ 0,6856, $n_D^{20} = 1{,}3879$, Kp $98{,}1^0$ bis $98{,}4^0$ und Methylcyclohexan, $D^{20}$ 0,7665, $n_D^{20} = 1{,}4218$, Kp 100 bis $100{,}8^0$. Mit Sicherheit nach-

[1]) Chem. Listy **31**, 15 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4048 (1937).

gewiesen wurde in Benzin die Gegenwart von 3-Methylpentan, Cyclohexan, Benzol und 2-Methylcyclohexan.

Die Schwefelsäureextraktionsmethoden zur Bestimmung von Olefinen und Aromaten in Kohlenwasserstoffölen im Hinblick auf die optimalen Bedingungen und Säurekonzentrationen werden von C. H. Fisher und A. Eisner[1]) verglichen. Es ergibt sich, daß keine der Methoden völlig befriedigt. Die besten Ergebnisse werden nach E. B. Kester und W. D. Pohle[2]) erhalten.

Zur Bestimmung von organischen Salzen in Rohölen beschreibt Ch. M. Blair[3]) zwei Verfahren. Für die quantitative Extraktion anorganischer Salze aus Rohölen ist es nötig, ein emulsionsstörendes Reagens zur Verfügung zu haben, da die im Öl emulgierten Tröpfchen der Salzlösungen von einer stabilen Haut umgeben sind, wodurch eine innige Berührung mit dem zugefügten Wasser verhindert wird. Gleichzeitig muß das Reagens eine kolloiddisperse Aufnahme des Wassers verhindern. Durch Erprobung einer großen Anzahl von Verbindungen wurde gefunden, daß zu diesem Zweck Ammoniumsalze hochmolekularer Sulfonsäuren am besten geeignet sind. Ein Isomerengemisch solcher Salze, deren Konstitution nicht bekannt ist, befindet sich unter der Bezeichnung „Destabiliser A" im Handel.

Zur *Ausführung der Bestimmung* werden 100 *ccm* des Rohöls mit 100 *ccm* Xylol und 4 *ccm* einer 5%igen Lösung von „Destabiliser A" in Xylol in einem Scheidetrichter von 750—1000 *ccm* Inhalt 30 Sek. geschüttelt. Hierauf setzt man 100 *ccm* kochendes, von Chlor-Ionen freies destilliertes Wasser zu und schüttelt mindestens 5 Min. lang. Nach einigem Stehen trennt man die Ölschicht und die wäßrige Schicht und filtriert die letztere zur völligen Beseitigung des Ölfilmes. In einem aliquoten Teil der wäßrigen Schicht bestimmt man dann nach bekannten Methoden die Salze. Zur Auswertung der Analysenergebnisse muß berücksichtigt werden, daß das zur Extraktion verwendete Wasser nahezu auf 100° erhitzt wird, während der zur Bestimmung des Salzgehaltes entnommene Teil bei Zimmertemperatur gemessen wird, sodaß eine Volumenverminderung von 4% eingetreten ist. Durch Kontrollversuche wird gezeigt, daß die Magnesium- und Calciumsalze der Sulfonsäuren, die erfahrungsgemäß häufig öllöslich sind, völlig in die wäßrige Phase des Systems übergehen, sodaß eine einmalige Ausschüttlung des Rohöls nach dem Versalzen genügt, um die zugesetzten Salze mit befriedigender Vollständigkeit zu extrahieren. Wichtig ist die Beachtung der Konzentration des emulsionsstörenden Stoffes, da eine zu geringe Menge des Destabilisators die anorganischen Stoffe ungenügend entfernt und zu einer schlechten Trennung des Öles von der wäßrigen Phase führt. Auch von zu großen Mengen des Destabilisators wird abgeraten. In vielen Ölen bleibt das Verhältnis der Kationen Natrium:Calcium:Magnesium über lange Perioden konstant, sodaß zur Kontrolle des Rohöls eine Anionen-

[1]) U. S. Dep. Interior. Bur. Mines Rep. Invest. **3356** (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 3417 (1938). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **88**, 475 (1932). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 207 (1938).

bestimmung genügt. Für jene Fälle, wo mit geringerem Zeitaufwand nur der Gesamtgehalt an Halogen bestimmt werden soll, wird deshalb das Verfahren abgeändert und eine Schnellmethode angegeben. Der bei diesem Verfahren verwendete Destabilisator besteht aus einem Gemisch isomerer Verbindungen, die durch Acylierung von Polyoxyglyceriden erhalten werden und deren Konstitution ebenfalls noch unbekannt ist; das Präparat trägt den Namen „Destabiliser B".

Zur *Ausführung der Halogenbestimmung* füllt man in ein 100 *ccm*-Zentrifugenglas 25 *ccm* des Rohöls mit 2 *ccm* einer 2%igen Lösung des emulsionszerstörenden Stoffes inXylol. Nun füllt man mit Xylol bis zur Hälfte auf, schüttelt einige Sekunden und fügt dann 50 *ccm* kochendes, halogenfreies, destilliertes Wasser zu. Nach 2—3 Min. langem kräftigem Schütteln zentrifugiert man eine Minute. Die beiden Schichten werden getrennt und der wäßrige Anteil wird titriert. Die Resultate sind recht befriedigend.

Zur quantitativen Bestimmung von Asphaltenen in Urteeren haben S. J. Kossolapow und M. I. Jagnjatinski[1]) ein Verfahren ausgearbeitet. Eine Teereinwage wird in wenig Benzol gelöst und in einen Tropftrichter gefüllt. Den Trichter befestigt man über einer Glasbüchse von 45 × 120 *mm*. Die Büchse enthält eine Soxhletpatrone und kann mit einem Deckel verschlossen werden. In die Glasbüchse gibt man nun so lange Petroläther, bis sowohl in ihr als auch in der Soxhletpatrone die Flüssigkeitsschicht 12 *cm* Höhe erreicht hat, und läßt dann die Teer-Benzollösung zutropfen. Nachdem der Büchseninhalt über Nacht stehengeblieben ist, wird die Patrone im Soxhletapparat mit Petroläther extrahiert, der Rückstand in der Glasbüchse bei 105° getrocknet und gewogen. Zweckmäßig ist es, statt einer Soxhletpatrone zwei ineinandergesteckte Patronen zu verwenden.

Die Bestimmung der Bromzahl von Benzol ist Gegenstand einer Untersuchung von B. G. Šimek und Z. Beránek[2]). Es werden sowohl Proben von Rohbenzolen als auch von technischem und reinem Benzol, sowie Rohbenzolfraktionen nach den Verfahren von G. Kraemer und A. Spilker[3]) und nach P. C. McIlhiney[4]) auf ihre Bromzahl untersucht. In Übereinstimmung mit den bei der Untersuchung von Erdölfraktionen gemachten Erfahrungen erhält man auch bei der Analyse von Benzol nach der Arbeitsweise von McIlhiney für die Substitutionsbromzahl zu hohe Werte. Zwischen dieser und der Bromzahl nach Kraemer-Spilker erhält man für die Bromzahl gute Übereinstimmung bei Leichtbenzol und bei reineren Benzolsorten. Ungeeignet ist das Verfahren jedoch als Vergleichsmethode zur objektiven Bestimmung des Gehaltes an ungesättigten Kohlenwasserstoffen im Benzol. Die Methode von Kraemer-Spilker liefert bei der Analyse von Roh-

[1]) Chem. d. festen Brennstoffe (russ.) **6**, 557 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3267 (1937). — [2]) Chem. Listy **31**, 381 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 1918 (1938). — [3]) Muspratt, Technische Chemie, 4. Aufl., VIII, S. 45/46 (1905); siehe auch Lunge-Berl, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 7. Aufl., III, S. 239 (1923). — [4]) Journ. Americ. Chem. Soc. **21**, 1084 (1899).

benzol, insbesondere der höheren Fraktionen mit hoher Bromzahl, zu hohe Werte.

Einen weiteren Beitrag zur Bestimmung der Bromzahl und der ungesättigten Kohlenwasserstoffe im Benzol liefert V. Sliva[1]) durch Abänderung der bekannten Bromzahlbestimmung nach G. Kraemer und A. Spilker (a. a. O.). In einem 500 *ccm*-Kolben mit Tropftrichter und Glasverschluß werden wechselnde Mengen Benzol mit entsprechenden Mengen einer Bromid-Bromat-Lösung, die aus 10 *g* Kaliumbromid und 2,7837 *g* Kaliumbromat je Liter Wasser hergestellt worden ist, zur Reaktion gebracht. Liegt die Bromzahl über 90, so werden 2 *ccm* Benzol und 90 *ccm* Bromid-Bromat-Lösung verwendet; bei Bromzahlen zwischen 45 und 90 kommen 5 *ccm* Benzol und bei Bromzahlen unter 45 kommen 10 *ccm* Benzol zur Anwendung. In den beiden letzten Fällen werden nur 40 *ccm* Bromid-Bromat-Lösung benötigt. Der Kolben wird verschlossen, die Luft teilweise abgesaugt und nach Zugabe von 20 *ccm* Schwefelsäure (1:5) 15—30 Sek. geschüttelt, wenn der Siedepunkt des Benzols über 140° liegt; bei tiefer siedendem Benzol genügt 7—15 Sek. langes Schütteln. Hierauf gibt man sofort 10 *ccm* 10%ige Kaliumjodidlösung in den Kolben und titriert mit 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung gegen Stärke. Die Methode liefert bei der Bestimmung der Olefine in Benzol genauere Werte als die Schwefelsäuremethode.

Über die Vereinfachung analytischer Mineralöluntersuchungen auf Grund von Dichtebeziehungen hat M. Marder[2]) gearbeitet. Die bereits in früheren Arbeiten[3]) aufgezeichneten Beziehungen zwischen bestimmten analytischen Daten und der Dichte von Erdöl- und Braunkohlenteerdestillaten mittlerer Siedegrenzen, also von Heiz- und Leuchtölen sowie Diesel- und Traktorenkraftstoffen, werden auch für Destillate niedriger und höherer Siedegrenzen abgeleitet. Auch für Steinkohlenteeröle ergeben sich Beziehungen der analytischen Daten zur Dichte. Auf Grund dieser Erkenntnisse ist es möglich, den Wasserstoff- und Kohlenstoffgehalt, das Kohlenwasserstoffverhältnis, den disponiblen Wasserstoff sowie den oberen und unteren Heizwert von Mineralölen verschiedener Herkunft und beliebiger Siedegrenzen unmittelbar mit entsprechend geeichten Aräometern[4]) zu messen. Infolge der verschiedenen Dichtebeziehungen der genannten Daten je nach Herkunft des Öles sind jeweils verschiedene Aräometer zu verwenden. Bei der Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes von Roherdölen oder Erdöldestillaten mittlerer Siedegrenzen muß ein Berichtigungwert für den Schwefelgehalt berücksichtigt werden. Bei den Beziehungen zwischen dem Kohlenstoffgehalt und der Dichte von Braunkohlenteerölen darf der Sauerstoffgehalt infolge seiner Höhe nicht vernachlässigt werden. Der Kreosotgehalt dieser Öle bietet jedoch den notwendigen Anhaltspunkt für den Sauerstoffgehalt, und es gelingt, durch Berücksichtigung eines Korrekturfaktors für

[1]) Plyn a Voda **17**, 9 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3904 (1937). — [2]) Öl, Kohle, Erdöl, Teer **13**, 644 (1937). — [3]) M. Marder, vgl. diese Ztschrft. **115**, 233 (1938/39). — [4]) D. R. P. a., Herstellung W. Bardewyck, Berlin, Baumschulenweg.

jedes Prozent Kreosot eine technisch brauchbare Beziehung zwischen Kohlenstoffgehalt und Dichte aufzustellen. Man muß bei der Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes von Braunkohlenölen aus Dichte und Kreosotgehalt mit einem mittleren Fehler von 0,4% rechnen, wobei zu berücksichtigen ist, daß die bei elementaranalytischen Bestimmungen des Kohlenstoffgehaltes zulässige Fehlergrenze von 0,3% für Teeröle zu niedrig angesetzt ist. Für Steinkohlenöle wurde die Beziehung Kohlenstoffgehalt-Dichte noch nicht aufgestellt; sicher ist aber, daß auch hier ein Berichtigungswert für den Kreosotgehalt einzusetzen ist. Stark raffinierte Mineralöle, die nur geringe Anteile von Schwefel-, Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen enthalten, ergeben eine sehr einfache Beziehung Kohlenstoffgehalt-Dichte, sodaß der Kohlenstoffgehalt ohne Umrechnung unmittelbar vom Aräometer abgelesen werden kann; dieses gilt insbesondere für Benzine und Schmieröle. Auch die Bestimmung des Kohlenstoff-Wasserstoff-Verhältnisses und des disponiblen Wasserstoffes aus der Dichte ist für Benzine und Schmieröle einfach. Das Kohlenstoff-Wasserstoff-Verhältnis nimmt in umgekehrter Reihenfolge wie der Wasserstoffgehalt von den Steinkohlenteerölen über die Braunkohlenteeröle zu den Erdölen ab, und zwar laufen die für die einzelnen Ölarten geltenden Dichtebeziehungen mit sinkender Dichte aufeinander zu, sodaß sich die Öle mit steigendem Raffinationsgrad einander immer mehr angleichen, daß also das Kohlenstoff-Wasserstoff-Verhältnis für Öle niedriger Dichte von der Herkunft unabhängig wird. Mit besonders großer Genauigkeit läßt sich die Differenz des oberen und des unteren Heizwertes mit Hilfe von Aräometern bestimmen. Die aus der Dichte und der Elementarzusammensetzung errechneten Heizwertdifferenzen unterscheiden sich im Mittel um nicht mehr als 10 cal/kg. Die Ermittlung des unteren Heizwertes aus dem oberen auf Grund aräometrischer Messungen kann demnach praktisch mit derselben Genauigkeit wie aus der Elementarzusammensetzung vorgenommen werden. Die Meßgenauigkeit der aräometrischen Bestimmungen der genannten Analysendaten liegt im allgemeinen innerhalb der bei analytischen Untersuchungen zulässigen Fehler.

Auf einer Arbeit von M. Marder[1]) fußend stellt W. Bielenberg[2]) refraktometrische Studien an Kohlenwasserstoffen an mit dem Ziel, die gewonnenen Unterlagen analytisch auszuwerten. Da die Dispersion gegen konstitutive Unterschiede viel empfindlicher ist als der Brechungsindex, wird empfohlen, die erstere für analytische Aufgaben zu verwenden. Zu diesem Zweck wird der Quotient $n_D/(n_F - n_C)$ gegen den Siedepunkt in ein Diagramm eingetragen, das dann über die Zugehörigkeit der untersuchten Kohlenwasserstoffe zu den einzelnen Klassen ein klares Bild liefert. Bemerkenswert ist besonders die Lage der mehrkernigen Naphthene, die ihre Zugehörigkeit zu den Cycloparaffinen besser erkennen läßt, als dies im $n_D$-Kp-Diagramm möglich ist. Soweit die Dispersion in ein Diagramm einbezogen wird, gilt ganz allgemein, daß sich

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **111**, 302 (1938). — [2]) Öl, Kohle, Erdöl, Teer **13**, 821 (1937).

die Werte der einzelnen Kohlenwasserstoffklassen mit steigendem Siedepunkt viel langsamer nähern als bei Diagrammen mit Berücksichtigung der Refraktion. Die Wahl des Siedepunktes empfiehlt sich gegenüber den bisher verwendeten Molekulargewichten nach Ansicht des Verfassers, weil die Molekulargewichtsbestimmungen von Kohlenwasserstoffgemischen nur sehr ungenau sind.

Eine Schnellmethode zur Fraktionierung von Gasen, Dämpfen und Flüssigkeiten bei tiefen Temperaturen hat F. N. Laird[1]) ausgearbeitet. Er hat einen neuen, vollständig aus Metall gefertigten Apparat konstruiert, der die Kondensation von Gasen und Dämpfen und die anschließende Fraktionierung des Kohlenwasserstoffgemisches bei sehr tiefen Temperaturen gestattet. Mit diesem Apparat kann die Analysendauer wesentlich verkürzt werden, wobei die Versuchsergebnisse nicht mehr als 1% von den Resultaten der Standardmethode abweichen. Zur Kühlung wird ein Kohlendioxyd-Alkohol-Gemisch verwendet.

Einen Beitrag zur Kenntnis physikalischer und chemischer Konstanten von Gasölen mit verschiedenen Cetenzahlen liefert D. J. W. Kreulen[2]), indem er feststellt, daß der Dieselindex in verhältnismäßig guter Übereinstimmung mit der Cetenzahl steht, während andere Konstanten keine Beziehungen erkennen lassen. Noch bessere Ergebnisse gibt die „Ringanalyse", wenn die dabei verwendeten Konstanten für die Gasöle entsprechend geändert werden. Sind A die aromatischen und N die naphthenischen Ringe, sowie P die paraffinischen Seitenketten, dann ist die Cetenzahl $-0{,}2\,A + 0{,}1\,N + 0{,}85\,P$.

Die Bestimmung der Zündeigenschaften von Dieselkraftstoffen im Laboratorium haben R. Heinze und M. Marder[3]) zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht. Die Berechnung der Zündqualität von Kraftstoffen aus physikalischen, im Laboratorium gewonnenen Konstanten wurde in der letzten Zeit häufig zugunsten der Bestimmung auf dem Prüfstand mit dem C.F.R.-Motor angegriffen. An Hand eines umfangreichen Versuchsmaterials wird gezeigt, daß bei Berücksichtigung des Molekulargewichts, z. B. in der Form der Ostwaldschen Siedekennziffer, durchaus richtige Cetenzahlen erhalten werden. Unter dieser Voraussetzung lassen sich zur Bestimmung der Zündqualität der Brechungsindex, Heizwert, Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt, Kohlenstoff-Wasserstoff-Verhältnis, Anilinpunkt und Viscosität heranziehen. Besonders eingehende Behandlung erfährt die Beziehung zwischen Cetenzahl und Parachor sowie die Dichte. Die Unstimmigkeiten zwischen Berechnungs- und Prüfstandsergebnis werden zum Teil auch auf Strukturunterschiede oder auf den Zusatz gewisser Chemikalien zurückgeführt.

L. Hänel.

---

[1]) Nat. Petrol. News. **30**. Refin. Technol. 3. Oil Gas Journ. **36**, 58 und 62 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 3417 (1938). — [2]) Journ. Instn. Petrol. Technologists **23**, 253 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3266 (1937). — [3]) Journ. Instn. Petrol. Technologists **23**, 602 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 1919 (1938).

**Öle.** Die Bestimmung des Schwefels in Öl nehmen R. T. Sheen und L. Kahler[1]) mit Hilfe einer direkten Titration unter Verwendung von Tetraoxychinon als Indikator vor. Das Verfahren beruht auf einer Verbrennung des Öles mit anschließender vollständiger Oxydation mittels Bromwassers, Einengung auf ein vorgeschriebenes Volumen und Titration mit Bariumchlorid. Zur Analyse sind notwendig: eine gravimetrisch eingestellte Bariumchloridlösung, von welcher 1 *ccm* 0,0004 *g* Schwefel entspricht, möglichst genaue 0,02 n-Kalilauge, 0,02 n-Salzsäure, Phenolphthalein (1%ige Lösung), der Indikator, der aus einer Dispersion des Natriumsalzes des Tetraoxychinons in einem nicht angegebenen, festen, organischen Stoff besteht, und Äthyl- oder Isopropylalkohol. Zur Analyse wird eine Einwage von 0,6—0,8 *g* mit Sauerstoff in der Bombe verbrannt. Das Verbrennungsprodukt wird mit Wasser herausgespült und mit Bromwasser bis zur klaren Lösung erhitzt. Nun engt man auf 100 *ccm* ein, kühlt ab und füllt die Lösung in einen 100 *ccm*-Meßkolben. 25 *ccm* der Lösung werden mit Kalilauge gegen Phenolphthalein eben alkalisch eingestellt, dann wird die Rotfärbung mit Salzsäure beseitigt. Diese Lösung versetzt man mit 25 *ccm* Alkohol, fügt annähernd 0,15 *g* des Tetraoxychinon-Indikators zu und titriert mit Bariumchlorid bis zum Umschlagen des Indikators von Rot nach Gelb.

Die Auswertung der Analyse erfolgt nach der Gleichung:

$$\% \text{ Schwefel} = \frac{ccm\ BaCl_2\text{-Lösung} \times \text{Äquivalentgewicht}}{mg\ \text{Einwage}} \times 100 \times 4.$$

Die Methode arbeitet sehr rasch. Zu ihrer Durchführung sind nur 45 Min. nötig, während zu einer gravimetrischen Bestimmung 3 oder 4 Stdn. gebraucht werden. Die Abweichungen von den Ergebnissen der Gewichtsanalyse sind gering und liegen völlig innerhalb der von der American Society for Testing Materials und den von den meisten Ölgesellschaften vorgeschriebenen Fehlergrenzen.

Die Anwendung des Grignardreagenses zur Untersuchung von Mineralölen beschreibt R. G. Larsen[2]). Unter Verwendung einer Apparatur, die der von E. P. Kohler und N. K. Richtmyer[3]) beschriebenen Vorrichtung ähnlich ist, wird mit Grignardreagens der Wassergehalt und die Summe der im Öl vorhandenen Oxydationsprodukte bestimmt. Die Apparatur besteht aus einem Reservoir, das über einen Dreiweghahn mit einer Bürette verbunden ist. An die Bürette ist ein Reaktionsgefäß mit einem Tubus von 44 *mm* und einem Inhalt von 55 *ccm* angeschlossen. Zur besseren Durchmischung des zu untersuchenden Mineralöles mit dem Grignardreagens wird der Inhalt des Reaktionsgefäßes mit einem Glasrührer gerührt. Von dem Reaktionsgefäß führt über ein Trocknungsrohr eine Verbindung zu zwei Gasbüretten, wovon die erste ein Fassungsvermögen von 20 *ccm* und eine Graduierung in 0,05 *ccm* hat, während die zweite eine normale Bürette mit 50 *ccm* Inhalt

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 206 (1938). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 195 (1938). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **52**, 3736 (1930).

ist. Nachdem das Reaktionsgefäß und die Gasbürette mit Benzol, Aceton, verdünnter Salzsäure, Wasser, Methanol und Äther gereinigt und getrocknet worden sind, werden 10 *g* des zu untersuchenden Öles eingewogen; die ganze Apparatur wird dann mit sorgfältig gereinigtem und getrocknetem Stickstoff gefüllt und von der Atmosphäre abgeschlossen. Nunmehr läßt man aus der Bürette 1 *ccm* Grignardreagens in das Reaktionsgefäß fließen und rührt 15 Min. lang unter gleichzeitigem Erhitzen im Wasserbad. Nach beendeter Reaktion läßt man abkühlen und bringt das gebildete Methan zur Messung. Auf diese Weise lassen sich noch sehr kleine Wassergehalte ermitteln, wenn mit dem vollständig getrockneten Öl ein Blindversuch durchgeführt wird. Nach beendeter Methanentwicklung wird durch Zufügen eines Überschusses an Wasser in das Reaktionsgefäß der Gesamtverbrauch an Methylmagnesiumjodid bestimmt. Bei gealterten Ölen gibt dieser einen Anhaltspunkt für die gesamten im Öl enthaltenen Oxydationsprodukte wie Säuren, Alkohole, Peroxyde, Ester, Aldehyde und Ketone. Gut getrocknete, nicht gealterte Öle entwickeln mehr Methan als stark oxydierte. Es lag aber die Vermutung nahe, daß eine Beziehung besteht zwischen der Menge Methan, die das nicht gealterte, trockene Öl mit Methylmagnesiumjodid entwickelt, und der Zeit, innerhalb welcher das gleiche Öl bei einer bestimmten Temperatur ein gewisses Sauerstoffvolumen aufnimmt. An 24 verschiedenen Ölen, deren Viscositäten bei 37,8° innerhalb der weiten Grenzen von 84—1504 Sayboltsekunden lagen, wurde diese Beziehung festgelegt und in einem Diagramm dargestellt. Die Alterung wurde an gleichen Mengen Öl bei 90° bis zur Aufnahme von 200 *ccm* Sauerstoff je Kilogramm vorgenommen.

Über die spektroskopische Bewertung der pflanzlichen Öle auf Grund der N″-Lovibondskala hat K. S. Gibson[1]) gearbeitet. Es wird gezeigt, daß eine deutliche Beziehung zwischen der Helligkeit eines Öles und den Lovibondgraden nicht besteht. Der Lovibondgrad kann abgeleitet werden aus der nach colorimetrischen Methoden festgestellten spektralen Durchlässigkeit ohne Berücksichtigung der Lichtdurchlässigkeit des Öles.

Eine Tabelle für Korrekturfaktoren von spezifischen Gewichten von Erdölen hat E. S. L. Beale[2]) aufgestellt. Unter Berücksichtigung des Standardzirkulars 154 wird eine graphische Darstellung gegeben, in die in 0,00001 je Grad F die Unterschiede der Dichten in einem Temperaturbereich zwischen 60 und 120° F (15 und 49° C) für Öle von Dichten über 0,726 eingetragen werden. Eine zweite graphische Darstellung berücksichtigt die Öle, die spezifisch leichter sind als 0,726. Bei Anwendung dieser Korrekturtabelle erhält man gute Übereinstimmnng mit den aus den Gewichtstabellen errechneten Werten.

Kleine mit Oxydation verbundene chemische Änderungen in einem Isolieröl ist der Titel einer Arbeit von R. N. Evans und

---

[1]) Oil and Soap **14**, 286 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 1493 (1938). — [2]) Journ. Instn. Petrol. Technologists **23**, 213 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1491 (1937).

J. E. Davenport[1]), in der einige Abänderungen an den bisherigen Verfahren zur Bestimmung von starker Säure, löslichem Kupfer oder Blei und verseifbaren Substanzen in Isolierölen gegeben werden. Die Abänderungen der Arbeitsvorschriften bestehen im wesentlichen in einer Verfeinerung der Meßmethoden, wodurch die Möglichkeit gegeben wird, kleine Veränderungen der Zusammensetzung des Öles nachzuweisen. Zur Bestimmung des Kupfers und des Bleis werden 10 *g* des zu untersuchenden Öles mit einem Gemisch von 5 *ccm* Pyridin und 45 *ccm* Benzol verdünnt und 15 Min. zentrifugiert. Nachdem das Lösungsmittel im Stickstoffstrom bei erhöhter Temperatur abgesaugt ist, fügt man 10 *ccm* einer 10%igen, wäßrigen Salpetersäure zu dem Rückstand, erhitzt 15 Min. zum Sieden und kühlt ab. Zur Entfernung des Öles schüttelt man mit Äther aus, engt die wäßrige Lösung nach Zugabe eines Gemisches von Salpetersäure und Schwefelsäure bis zur Trockne ein und nimmt den Rückstand mit Wasser auf, das auf Metallfreiheit geprüft ist. Die wäßrige Lösung wird in einem Meßkolben zu einem bekannten Volumen aufgefüllt. Die Bestimmung des Kupfers und des Bleis geschieht dann nach der Methode von Hellmut Fischer und Grete Leopoldi[2]). Zur Bestimmung von starken neben schwachen Säuren in Isolierölen werden die potentiometrischen Titrationskurven mit Kaliumstearat und Kaliumhydroxyd aufgenommen. Mit dem letzteren wird die Gesamtacidität erfaßt, während mit Kaliumstearat nur die starke Säure bestimmt wird. Zur Ermittlung verseifbarer Substanzen im Isolieröl wird ein Apparat angegeben, in welchem zur Vermeidung einer Absorption von Kohlendioxyd aus der Luft im Stickstoffstrom gearbeitet werden kann.

Ein neuer Apparat zur Messung der Schlüpfrigkeit (oiliness) in Schmiermitteln wird von A. B. Ralston, E. J. Hoffman und E. S. Stephens[3]) angegeben. Die Prüfmaschine gestattet es, den zeitlichen Temperaturanstieg als Folge der Reibungswärme zu messen. In der Apparatur kommen sowohl gewöhnliche Schmieröle als auch mit Zusatzstoffen versehene Öle zur Anwendung. Als Beimengungen wurden untersucht: Xylylheptadecylketon, Phenoxyphenylheptadecylketon, tierisches Fett und ein aus Wachs gewonnenes Kunstprodukt; die Beimengung betrug 2%; als Schmiermittel wurden gewöhnliches Schmieröl und Kerosin verwendet. Die Untersuchung ergab, daß die genannten Zusätze zu beträchtlichen Verminderungen des Reibungswiderstandes führten, die durch die Temperaturdifferenzen gegenüber den reinen Schmiermitteln gemessen wurden.

Eine Betrachtung über die Bewertung der in der russischen Erdölindustrie verwendeten Bleicherden stellt M. Blagodarov[4]) an. Es zeigt sich, daß die bekannten Prüfmethoden für Bleicherden völlig verschiedene Resultate ergeben können, ja daß sogar die gleiche Methode bei verschiedenen Prüfern infolge nicht genügender Standardisierung der Arbeitsvorschriften verschiedene Ergebnisse liefern kann. Nach ein-

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 321 (1937). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **100**, 129 (1935). — [3]) Nat. Petrol. News, **29**, 288 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 3731 (1938). — [4]) Petroleum **32**, Nr. 36, 2 (1936).

gehender Besprechung der theoretischen Grundlagen des Bleichvorganges und der vorhandenen Methoden wird ein Prüfverfahren für Bleicherden hinsichtlich ihrer Eignung zur Kontaktreinigung beschrieben. Das vorgesäuerte Öl wird zusammen mit einem bestimmten Prozentsatz der zu prüfenden Erde in einen Metallkolben gefüllt, welcher mit einem Thermometer und einem bis nahezu auf den Boden des Kolbens reichenden Dampfzuleitungsrohr versehen ist. Der Kolben wird während des ganzen Versuches erhitzt. Man leitet bei 125° überhitzten Wasserdampf ein und steigert die Temperatur noch etwas. Nachdem 10 Min. lang Dampf durch den Kolben geleitet worden ist, wird der Kolbeninhalt durch einen Büchnertrichter filtriert und die Farbe in heißem Zustand bestimmt, um eine Verfestigung des Fettes, falls es paraffinhaltig ist, zu verhindern. Das Verfahren benötigt ungefähr 1 Stde. Unter diesen Versuchsbedingungen wird die säure- und teerbildende Wirkung des Luftsauerstoffes ausgeschaltet. Die Kontaktreinigung kann daher bei sehr hohen Temperaturen vorgenommen werden, ohne daß ein Verderben des Fettes zu befürchten ist. So wurde bei der Reinigung eines Surachanyrückstandes bzw. eines Halbgoudrons, mit einem Flammpunkt nach Brentken von 230°, die Temperatur bis auf 375° gesteigert und trotzdem eine sehr gute Farbe erhalten. Die Arbeitsbedingungen dieser Methode sind dem fabrikmäßigen Kontaktverfahren sehr ähnlich.

Zur raschen Orientierung über die Eignung einer Bleicherde für die Zwecke der Praxis hinsichtlich ihrer entfärbenden Eigenschaft wird empfohlen, eine Lösung von Erdölprodukten in Leuchtöl oder Benzin mit der zu prüfenden Erde 30 Min. lang bei Zimmertemperatur zu schütteln. Die Bewertung der untersuchten Bleicherde erfolgt durch Vergleich der Farbe der Lösung vor und nach der Bleicherdeeinwirkung und drückt das Ergebnis entweder in Prozenten der Farbaufhellung oder in Form eines Koeffizienten aus. Wenn die Farbe einer Lösung von Zylinderöl in Leuchtöl nach vorangegangener Bleicherdebearbeitung bei einer Schichtdicke von 75 *mm* im Duboscqcolorimeter der Farbe der nicht entfärbten Lösung bei einer Schichtdicke von 75 *mm* entspricht, so kann man das erhaltene Resultat entweder als Entfärbungskoeffizient = 5 oder in Prozenten = 80 ausdrücken. L. Hänel.

**Seife, Waschmittel.** Über die Entwicklung der chemischen Prüfverfahren für Waschmittel in den Jahren 1936 bis 1938 berichtet K. Burgdorf[1]). Probenahme: Nach den Grundsätzen der deutschen Einheitsmethoden. Wassergehalt: Nach der Trockenschrank- und der Xylolmethode. Alkoholunlösliche Nebenbestandteile: a) Bestimmung des in absolutem Alkohol Unlöslichen, b) Bestimmung des in 95%igem Alkohol Unlöslichen, so daß im Fall b) nur die Füll- und Streckungsmittel erfaßt werden. Gesamtalkali: a) Titrierbares Alkali, b) direkte Titration in 1%iger wäßriger Lösung, c) titrierbares Alkali im wäßrigen Auszug der Seifenasche, wobei vollständige Verkohlung der organischen Substanz genügt. Gebundenes Alkali: nach Vorschrift der

[1]) Fette u. Seifen **45**, 379 (1938).

deutschen Einheitsmethoden. Harzsäuren: Die Untersuchungen über den zur Berechnung der Titration nötigen Faktor, d. i. das zugrunde zu legende Molekulargewicht, sind noch nicht abgeschlossen; für die qualitative Prüfung hat sich die von C. Grimaldi[1]) weiter ausgebaute Methode nach G. Halphen[2]) bewährt. Bestimmung der Chloride nach Fr. Mohr oder nach J. Volhard[3]): Im wäßrigen Auszug der Asche, d. h. des kohligen Rückstandes; in Aussicht genommen ist die Bestimmung im Sauerwasser nach Zersetzung der Seife und nach Ausfällen der Fettsäuren als Erdalkalisalze. Gesamtfettsäuren zur Betriebskontrolle: Nach der Wachskuchenmethode; als Schiedsmethode wird die Extraktion mit Äther benutzt nach Zersetzung möglichst in der Kälte oder, wenn Erhitzung erforderlich ist, am Rückflußkühler und Trocknen der Fettsäuren bei 60°C. Die Fettsäuren werden in die Anhydridform umgerechnet. Freies und kohlensaures Alkali: Methode von Vizern und L. Guillot[4]): die Seife wird unter Erhitzen in Alkohol gelöst, der eine bekannte Menge Fettsäuren enthält, worauf die freie Fettsäure zurücktitriert wird; die Carbonate sind gravimetrisch zu bestimmen. Bestimmungsmethoden des unverseiften Neutralfettes und des Unverseifbaren sowie die Analyse von Schmierseife stehen noch aus. Borate sollen, nach Abscheidung der Fettsäuren, im Sauerwasser, nicht in der Asche bestimmt werden, Phosphorsäure soll im Filtrat, das bei der Kieselsäurebestimmung nach den deutschen Einheitsmethoden anfällt, je nach der Menge als Magnesiumpyrophosphat bestimmt oder mit Ammoniummolybdat gefällt und der Niederschlag in Natronlauge gelöst und titriert werden. Die Bestimmungsmethoden für Salze anorganischer Säuren und Füllmittel stehen noch aus.

Die Seifenanalyse mit besonderer Berücksichtigung der I.C.-Vorschläge[5]) bespricht K. Burgdorf[6]). Gesamtfettsäuren: Der Verfasser schlägt vor, die Fettsäuren nach F. Krafft und H. Wiglow[7]) durch Ausäthern der angesäuerten Seifenlösung in der Kälte quantitativ zu gewinnen; die darauf folgende Trocknung soll als Seife (nach der Methode der holländischen Delegation der I.C.) geschehen, indem man die ätherische Lösung der Fettsäuren von der Hauptmenge des Äthers befreit, den Rückstand in neutralisiertem Alkohol löst, mit Natronlauge genau neutralisiert, den Alkohol abdampft und nun ohne besondere Vorsichtsmaßregeln im Trockenschrank trocknet. Die dabei zur Neutralisation der Fettsäuren verbrauchte Alkalimenge dient zur Errechnung des Gehaltes an Fettsäuren. Harzgehalt: Es hat sich herausgestellt, daß die bei der gravimetrischen Methode abgeschiedene Harzsäure annähernd reine Abietinsäure mit dem Molekulargewicht 306 ist, sodaß es gerechtfertigt erscheint, die Säurezahl des Harzgehaltes auf die Abietinsäure umzurechnen. Das Unverseifbare des Harzes erscheint dann bei der Bestimmung des Unverseifbaren und des unverseiften Neutralfettes. Freies

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **56**, 546 (1917). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **45**, 254 (1906). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **18**, 271 (1879). — [4]) Ann. chim. anal. appl. (2) **16**, 446 (1934). — [5]) I.C. = Internationale Kommission zum Studium der Fettstoffe. — [6]) Fette u. Seifen **45**, 680 (1938). — [7]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **28**, 2566 (1895).

Alkali: Der Verfasser will den Ausdruck „freies Alkali" durch „kaustisches Alkali" ersetzen, um Mißverständnisse auszuschließen. Es sollen dann die Summe: kaustisches Alkali und Carbonatalkali nach Vizern und Guillot[1]) und das Carbonatalkali in besonderer Probe durch Austreiben des Kohlendioxyds bestimmt werden.

Einen Beitrag zur Analyse von Riechstoffen und ätherischen Ölen im Hinblick auf ihre Verwendung in Körperpflegemitteln liefern H. P. Kaufmann, J. Baltes und F. Josephs[2]). Neben den bisher ermittelten Kennzahlen, wie Säure-, Ester-, Verseifungs- und Hydroxyl-Acetylzahl, werden als besonders wichtig alle Nachweise, die sich auf mehrfache Bindung gründen, wie Jodzahl, Hydrierjodzahl, Rhodanzahl und Dienzahl genannt. Die Erfolge mit der Jodzahl treten wegen der äußerst leichten Substitution der ätherischen Öle zurück; mit der Rhodanzahl haben H. P. Kaufmann und H. Barich[3]) einwandfreie Resultate erhalten, für Stoffe mit konjugierten Doppelbindungen wurde die Dienometrie[4]) von den Verfassern in Anwendung gebracht.

Die Dienzahl ätherischer Öle wird durch natürlich vorkommende Alkohole, wie Menthol, Terpineol, Citronellol und Zimtalkohol nicht wesentlich beeinflußt; die gewonnenen Werte liegen innerhalb der Fehlergrenzen der Dienzahlen.

Zur Alkalitätsbestimmung in Seifenlösungen bringt W. C. Preston[5]) eine Kritik bisheriger Methoden der $p_H$-Bestimmung nach der colorimetrischen Indikatormethode und der elektrometrischen Methode; er bespricht ferner die Meßfehler der Antimon-Elektrode, die Salzfehler bei der Anwendung der Glaselektrode, die geringeren Nachteile der Wasserstoffelektrode, und zwar die Langsamkeit, mit der das Gleichgewicht erreicht wird, und die Möglichkeit der Hydrierung bei Gegenwart von Seifen ungesättigter Fettsäuren. Die Zeit bis zum Einstellen des Gleichgewichts ist um so kleiner, je höher die Seifenkonzentration und die Alkalität ist. Interessant ist das Verhalten der gefüllten Seifen in hartem Wasser. Wurde nur Natronlauge angewendet, so entspricht die mit der Wasserstoffelektrode gemessene Alkalität praktisch Natronlauge allein und wird weder durch Seife noch durch das harte Wasser beeinflußt; bei Anwendung von Natriumphosphat oder Natriumcarbonat ist bei hohen Konzentrationen die Alkalität der der reinen Salze gleich, bei niedriger Konzentration ist dagegen die Alkalität in hartem Wasser größer als die der Salze allein und kleiner als die des Füllers in destilliertem Wasser. Dies bedeutet, daß das Weichmachen des Wassers teilweise durch die Seife erfolgt. Demnach ist es möglich, durch Messen der EMK (elektromotorischen Kraft) die Menge des alkalischen Salzes zu berechnen, das vom harten Wasser gebunden wird. Natriumsilicat ($SiO_2$:$Na_2O$ = 3,17) reduziert in gewissen Fällen die Alkalität der Seifenlösung, obzwar es für sich alkalischer als die Seife ist; es scheint als Puffer für die Seifenlösung zu wirken. Der $p_H$-Wert

[1]) a. a. O. — [2]) Fette u. Seifen **44**, 506 (1937). — [3]) Arch. der Pharm. **267**, 1, 249 (1929). — [4]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **70**, 908 (1937); vgl. diese Ztschrft. **116**, 441 (1939). — [5]) Oil and Soap **14**, 289 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 1695 (1938).

der Seifenlösungen sinkt mit zunehmender Temperatur, was natürlich nicht zu bedeuten hat, daß die Alkalität bei der höheren Temperatur geringer wird. Der Verfasser gibt ferner Hinweise auf die Schwierigkeit der richtigen Interpretierung des $p_H$-Wertes der Seifenlösung bei höheren Temperaturen und schlägt vor, die Alkalität der Seifenlösung nicht als OH-Ionen-Konzentration, sondern als NaOH-Konzentration, die bei derselben Temperatur denselben EMK-Wert mit der Wasserstoffelektrode ergibt, zu bezeichnen. K. Fresenius.

Die Analyse der Arbeits- und Unterlaugenseifen auf Fettsäuren und Alkalität führt M. Schpak[1]) in folgender Weise durch. 1. Probe: Unter Schütteln werden 50 *ccm* Arbeitsseife mit 5 *g* reinem Kochsalz und 20 *ccm* gesättigter Kochsalzlösung versetzt. Nach 3—4 Min. wird die ausgesalzene Seife abfiltriert und 2—3mal mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Filtrat und Waschwasser werden zusammen mit 30 *ccm* 0,1 n-Schwefelsäure versetzt; der Schwefelsäureüberschuß wird mit 0,1 n-Natronlauge gegen Methylorange zurücktitriert. — 2. Probe: 50 *ccm* Seife werden im Scheidetrichter mit 10 *g* reinem Kochsalz geschüttelt. Nach Zusatz von 35 *ccm* 0,1 n-Schwefelsäure wird wieder durchgeschüttelt und nach Zugabe von 25 *ccm* Benzin oder Äther abermals. Nach Trennung der Schichten läßt man die wäßrige Schicht ab und wäscht die Benzinlösung zweimal mit gesättigter Kochsalzlösung. Die wäßrige Flüssigkeit wird mit dem Waschwasser vereinigt und mit 0,1 n-Natronlauge gegen Methylorange titriert. Die Benzinlösung wird mit 25 *ccm* Benzin und 25 *ccm* Alkohol in ein Becherglas übergespült und mit 0,1 n-Natronlauge zur Fettsäurebestimmung gegen Phenolphthalein titriert. — In derselben Weise analysiert man Unterlaugenseifen, indem man 10 *ccm* Seife verwendet. Die Methode ist auch für Natrium- und Ammoniumoleinseifen geeignet. R. Strohecker.

**Futtermittel.** Über den Lysingehalt von Futtermitteln bringt C. A. Ayre[2]) eine Besprechung der Bestimmungsmethoden, wobei bisherige Verfahren beschrieben und kritisiert werden. Dann wird folgende Methode empfohlen: 4—5 *g* Protein hydrolysiert man 36—40 Stdn. lang mit der 5fachen Gewichtsmenge 20%iger Salzsäure und führt nun das Hydrolysat quantitativ in einen 250 *ccm*-Zentrifugierkolben über, indem man möglichst wenig heißes Waschwasser benutzt. Man fällt dann die Basen durch Zusatz einer gesättigten wäßrigen Phosphor-24-Wolframsäurelösung im Überschuß, fügt unter Umrühren Wasser hinzu, bis die Endkonzentration der Salzsäure 5 Gewichtsprozent beträgt und läßt anschließend bei Zimmertemperatur über Nacht stehen. Nun zentrifugiert man (um eine gute Abscheidung zu bekommen, muß man zuweilen vor dem Zentrifugieren umrühren) und wäscht zweimal durch Aufbringen von 25 *ccm*-Anteilen einer 2,5%igen Phosphor-24-Wolframsäurelösung in Schwefelsäure von 5 Gewichtsprozent und darauffolgendes Zentrifugieren aus. Man zerlegt die Phosphorwolframate durch

[1]) Ind. organ. Chem. (russ.) **3**, 365 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 795 (1938). — [2]) Biochem. Journ. **32**, 1152 (1938).

Lösen in 50 *ccm* Wasser, denen man 1 *ccm* konz. Schwefelsäure zugesetzt hat, und einer reichlichen Menge von Amylalkohol-Äther [nach D. D. van Slyke[1])], zentrifugiert das Gemisch und gießt dann die klaren wäßrigen und organischen Flüssigkeiten in einen Scheidetrichter. Der Rückstand, der aus dem säureunlöslichen Humin, dem durch die Phosphorwolframsäure gefällten Humin und Ammoniumphosphorwolframat besteht, wird zweimal wie zuvor gewaschen unter Anwendung kleinerer Mengen von angesäuertem Wasser und Amylalkohol-Äther. Dann werden die Waschflüssigkeiten zu der Flüssigkeitsmischung im Scheidetrichter gegeben. Nach wenigen Minuten wird die wäßrige Lösung, die wasserklar sein muß, abgezogen und dreimal nacheinander mit Amylalkohol-Äther ausgeschüttelt. Man schüttelt dann die vereinigten Amylalkohol-Ätherlösungen einmal mit einer geringen Menge von mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser und wäscht dann die letztere Lösung einmal mit einer frischen Menge Amylalkohol-Äther, vereinigt dann die wäßrigen Lösungen und unterwirft sie einer Schlußwaschung mit einer kleinen Menge des Amylalkohol-Äther-Gemisches. Bei Untersuchung von Blutmehlmustern wurde es als vorteilhaft befunden, die Phosphorwolframate mit 50 *ccm* angesäuertem Wasser und 75 *ccm* Amylalkohol-Äther zu zersetzen. Das organische Lösungsmittel bildet die Bodenschicht beim Zentrifugieren und die klare wäßrige Schicht kann abgehebert werden. Man wäscht dann die Amylalkohol-Ätherschicht und den unlöslichen Niederschlag unter Umrühren dreimal nacheinander mit 25 *ccm*-Anteilen angesäuerten Wassers und zentrifugiert. Die Waschwässer werden wie vorher abgehebert. Man läßt dann die erhaltene wäßrige Lösung in einen 500 *ccm*-Kolben fließen, dampft sie im Vakuum auf ein kleines Volumen ein und führt sie quantitativ in einen 250 *ccm*-Zentrifugierkolben aus Pyrexglas über, erhitzt dann im kochenden Wasserbad und setzt unter raschem Umrühren in kleinen Mengen nach und nach festes Silberoxyd zu, bis ein Silberüberschuß besteht (brauner Niederschlag mit kalt gesättigter Baritwasserlösung). Ein Silberüberschuß wird auf diese Weise leicht erhalten, und zwar viel rascher als durch Schütteln der kalten wäßrigen Lösung mit einer Anschwemmung von Silberoxyd in Wasser, und das Endvolumen für 5 *g* Protein bleibt unter 200 *ccm*. Man kühlt die Lösung ab, macht sie deutlich alkalisch gegen Nilblau oder Alizaringelb S durch Zugabe von warm gesättigter wäßriger Baritlösung, zentrifugiert den Niederschlag und wäscht ihn zweimal mit kleinen Mengen kalt gesättigter wäßriger Baritlösung. Das Abgeschleuderte und die Waschwässer bringt man in einen geeigneten Büchnerkolben, macht gegen Kongorot sauer und fällt das Silber mit Schwefelwasserstoff unter Druck. Das Gemisch von Bariumsulfat und Silbersulfid wird zentrifugiert und sorgfältig mit Wasser ausgewaschen. Man dampft dann die klare wäßrige Lösung im Vakuum ein, füllt zu 100 *ccm* auf und benutzt zur Bestimmung des Gesamtstickstoffs Anteile von je 1 *ccm*. Nun bringt man die übrige Lösung in einen 250 *ccm*-Zentrifugierkolben, entfernt die Hauptmenge der Schwefelsäure durch Ausfällen als Bariumsulfat, wäscht den Niederschlag

[1]) Journ. biol. Chem. 22, 281 (1915).

aus, dampft Filtrat und Waschwässer im Vakuum in Gegenwart eines geringen Überschusses von Bariumcarbonat auf ein kleines Volumen ein, entfernt dann durch Filtration durch ein Whatmanfilter Nr. 42 das Bariumsulfat und -carbonat und dampft das Filtrat im Vakuum auf 2 *ccm* ein. Man wäscht nun den abnehmbaren Oberteil des Kolbens und die Capillare mit 5—10 *ccm* 93%igem Alkohol ab und setzt 1—2 Tropfen Wasser zu, wenn die Mischung mehr als schwach trübe erscheint. Für jedes Milligramm Stickstoff in der Lösung ist die Hälfte der Zugabemenge an Pikrinsäure nötig, um das Lysinpikrat zu bilden. Man rührt um und es bilden sich Krystalle, wenn man die Lösung über Nacht im Eisschrank stehen läßt. Man filtriert das Lysinpikrat unter vermindertem Druck in einen Glassintertiegel ab, wäscht mit kaltem absoluten Alkohol aus und prüft das Filtrat auf ungefälltes Lysin durch Zugabe einer weiteren Menge Pikrinsäure, die in warmem, absolutem Alkohol gelöst wurde, nach H. O. Calvery[1]). Man filtriert das rohe Lysinpikrat in den gleichen Sinterglastiegel ab, trocknet und wägt die vereinigten Mengen. Man löst alsdann das Material in heißem Wasser, saugt die Lösung durch den Tiegel, dampft ein, bis Krystalle auf der Oberfläche der Lösung erscheinen, kühlt die Lösung im Eisschrank, filtriert das Lysinpikrat ab, wäscht mit absolutem Alkohol, trocknet im Dampftrockenschrank und wägt. Man dampft dann Filtrat und Waschwässer auf ein kleines Volumen ein, kühlt ab und sammelt die Krystalle wie oben, mißt das Endvolumen der Mutterlauge von dieser Ausbeute und setzt eine Korrektur von 3,4 *mg* für jedes Kubikzentimeter für die Löslichkeit des Lysinpikrates ein. Die erste Hauptmenge soll bei 266—267° verpuffen, der zweite Anteil bei mehr als 250° C [nach H. B. Vickery und C. S. Leavenworth[2])]. — Der Verfasser bringt Tabellen, auch über Casein- und Blutmehlanalysen, die, soweit sie sich auf normal behandelte Ausgangsmaterialien beziehen, sehr gute Übereinstimmung zeigen. Eine Doppelanalyse kann in etwa 3 Tagen ausgeführt werden. Blutmehle enthalten häufig sehr harte und deshalb nur langsam hydrolysierbare Bestandteile.

Die Bestimmung des Carotins in Ackerbauprodukten schildern W. S. Ferguson und G. Bishop[3]).

Bestimmung in Gräsern und Trockenfutter. Man wägt die erforderliche Menge des feingehackten Materials in einen 300 *ccm*-Kolben mit flachem Boden ein; für Heu, frisches Gras, frisches grünes Getreide nimmt man 10 *g*, während für getrocknetes carotinreiches Material, wie künstlich getrocknetes Gras, 2 *g* genügen. Man wägt gleichzeitig Material für die Feuchtigkeitsbestimmung ab, da die Carotinbestimmung auf Trockensubstanz bezogen wird, um den Schwankungen des Feuchtigkeitsgehaltes im Grünmaterial zu begegnen. Man gibt dann 50 *ccm* 20%iger wäßriger Kalilauge zu und kocht gelinde 2 Stdn. am Rückflußkühler; trockenes Material bedarf nur einer Kochdauer von 1 Stde. Der Kolben wird abgekühlt und der Inhalt unter vermindertem Druck durch einen Hirschtrichter filtriert, der vorher mit feuchter Baumwolle beschickt

[1]) Journ. of Biol. Chem. **83**, 231 (1929). — [2]) Journ. of Biol. Chem. **76**, 707 (1928). — [3]) Analyst **61**, 515 (1936).

worden ist. Man wäscht den Rückstand 3—4mal mit äthergesättigtem Wasser aus, indem man bei den letzten zwei Waschungen den Rückstand in ein Becherglas bringt, ihn kräftig mit dem äthergesättigten Wasser aufrührt und filtriert. Sind die Waschwässer farblos, so bringt man den Rückstand wieder in das Becherglas und extrahiert in ähnlicher Weise mit kleinen Mengen reinen Acetons, bis diese auch farblos sind; etwa 30—40 *ccm* sind für diese Extraktion nötig. Durch das Aceton wird eine bedeutende Menge eines gelben Farbstoffs ausgezogen, der aus einer Mischung von Carotin mit Xanthophyll besteht. Man bringt dann die vereinigten wäßrigen und Acetonextrakte in einen 500 *ccm* fassenden Scheidetrichter und extrahiert erschöpfend mit Äther, wozu 3—4 Auszüge genügen. Die vereinigten Ätherauszüge (etwa 150 –200 *ccm*) werden dann viermal mit Wasser gewaschen; darauf wird die Ätherlösung in einen Meßzylinder gebracht und das Volumen aufgeschrieben. Die Lösung ist nun zum Colorimetrieren fertig. Da jedoch die Farbe gewöhnlich zu intensiv ist, hat man entsprechende Verdünnungen herzustellen. Man benutzt ein Lovibond-Tintometer und macht zwei oder drei Vergleiche zwischen den Bereichen von zwei und fünf Gelbeinheiten. Um eine vollkommene Farbmessung zu bekommen, muß man 0,2 oder 0,3 Roteinheiten in Verbindung mit den Gelbeinheiten benutzen. Die Gesamtcarotinoide, als Carotin ausgedrückt, berechnet man aus der Schaulinie, die von W. S. Ferguson[1]) aufgestellt worden ist. Die Gesamtcarotinoide bestehen aus Carotin und Xanthophyll, die in frischen Gräsern ziemlich konstant im Verhältnis von 1 Teil Carotin zu 2,1 Teilen Xanthophyll stehen. Die Bestimmung der Mengenverhältnisse führt man mittels der Methylalkohol- und Petroläther-Trennungsmethode aus. Man bringt 100 *ccm* der Gesamtcarotinlösung in einen 250 *ccm* fassenden Destillierkolben, entfernt den Äther in einem Stickstoffstrom auf einem nicht über 40° C warmen Wasserbad und wäscht aus dem Kolben den Rückstand in einen 200 *ccm* fassenden Scheidetrichter mit etwa 100 *ccm* Petroläther über. Löst sich das Material nicht leicht, so kann man wenige Kubikzentimer Äther und darauf 92%igen Alkohol anwenden. Man zieht dann die Petrolätherlösung erschöpfend mit farblosem 92%igen Methylalkohol aus, der das Xanthophyll entfernt. Ist die Petrolätherfraktion wolkig trübe, so kann man sie durch Zusatz einiger Tropfen Äthylalkohol klären und dann den Carotingehalt darin mittels des Lovibond-Tintometers nach entsprechendem Verdünnen bestimmen. Ähnlich bestimmt man den Xanthophyllgehalt in dem Methylalkoholauszug. Aus diesen beiden so erhaltenen Werten bestimmt man das Verhältnis von Carotin zu Xanthophyll und errechnet aus dem erhaltenen Wert den Carotingehalt des ursprünglichen Extraktes. Man wendet diese Art der Berechnung aus dem Verhältnis lieber an als die Bestimmung direkt aus dem Petrolätherextrakt, weil während der Trennung ein Verlust auftritt, der bis zu 10% der anwesenden Carotinoide betragen kann, der aber gewöhnlich nur 5% beträgt. Die Abweichung unter Doppelbestimmungen lag meist innerhalb 1% bei frischem, bis zu 5% bei getrocknetem Material; ein Unterschied, ob im Dunkeln oder in

[1]) Analyst **60**, 680 (1935).

einer Stickstoffatmosphäre gearbeitet wurde, um Verluste durch Oxydation zu vermeiden, war nicht oder kaum festzustellen. — Methode zur Bestimmung des Carotins in Milch und Butter. Man setzt in einem 500 *ccm* fassenden Scheidetrichter zu 200 *ccm* Milch 20 *ccm* 25%ige wäßrige Kalilauge und schüttelt die Mischung gelinde, setzt nun erst 100 *ccm* Äthylalkohol zu, schüttelt vorsichtig, fügt dann 100 *ccm* Petroläther (Siedepunkt unter 40° C) zu und schüttelt abermals vorsichtig. Hat man vorsichtig geschüttelt, so trennt sich die Emulsion nach kurzer Zeit und die Petrolätherschicht scheidet sich ab. Man läßt die wäßrige Schicht ablaufen und bringt die Petrolätherschicht durch Abgießen oben aus dem Scheidetrichter und Filtrieren durch Baumwolle in einen Rundkolben, destilliert den Petroläther im Stickstoffstrom auf dem Wasserbad bei nicht über 40° C ab und entfernt die letzten Spuren des Lösungsmittels unter vermindertem Druck. — Zu 2 *ccm* Butterfett, die sich in einem 10 *ccm* fassenden Meßzylinder befinden, gibt man wechselnde Mengen Petroläther hinzu und vergleicht die Lösungsfarben mit den Gelbscheiben des Lovibond-Tintometers. Der Gleichheitswert der Lovibond-Einheiten in den Größen der Gesamtcarotinoide (*mg/l* der Lösung) wird dann an der oben erwähnten Kurve abgelesen.

Die Bestimmung von Carotin in Futtermitteln, und zwar eine Abänderung der Guilbert-Methode besprechen W. J. Peterson, J. S. Hughes und H. F. Freeman[1]). Abweichend von der Methode von H. R. Guilbert[2]) wird mit Petroläther (Siedepunkt 40—60° C) extrahiert, sodaß lediglich ein einmaliges Abdampfen des Lösungsmittels während der Bestimmung nötig und die Möglichkeit der Zersetzung von Carotin (wie sie beim Abdampfen des Äthers auftreten kann) vermieden wird.

| Wellenlängen Å | 10% Äthanol 20% Äthyläther (Miller) | Petroläther (Siedepunkt 40—60° C) (Seibrot) | Skelly Solve B*) (Siedepunkt 60—70° C) (Verfasser) |
|---|---|---|---|
| 4500 | 247 | 243 | 238 |
| 4550 | 243 | 231 | 227 |
| 4700 | 210 | 207 | 200 |
| 4800 | 221 | 212 | 212 |

*) Eine besondere Handelssorte Petroläther, die mit Erfolg an Stelle von gewöhnlichem Petroläther (Siedepunkt 40—60° C) für die beschriebene Methode zu verwenden ist.

Die Methode ist ferner wesentlich abgekürzt. Eine weitere Verbesserung ist die Anwendung spektrophotometrischer Methoden zur Bestimmung der Carotinkonzentration. Für jede Bestimmung wurden Messungen der optischen Dichte bei den Wellenlängen von 4550, 4700 und 4800 Å gemacht. Unter Anwendung des für $\beta$-Carotin im Petroläther bei diesen

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 71 (1937). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **103**, 149 (1935).

Wellenlängen berechneten Absorptionskoeffizienten wird die Carotinkonzentration für jede Wellenlänge nach der Gleichung $C = D/K\,b$ bestimmt, wobei b die Dicke der Flüssigkeitsschicht in *cm*, C die Konzentration des Carotins in *g/l*, D die optische Dichte (unmittelbar am Spektrophotometer abzulesen) und K der Extinktionskoeffizient ist. Die beigegebene Tafel (S. 233) enthält die Extinktionskoeffizienten für $\beta$-Carotin in verschiedenen Lösungsmitteln.

Die so erhaltene Carotinkonzentration sollte für jede der drei Wellenlängen gleich sein; so ist die Reinheit des Carotins endgültig festgestellt und die völlige Entfernung anderer, färbender Substanzen gesichert. Bei geringen Differenzen durch Meßfehler nimmt man das Mittel aus den drei Werten als Endwert für die Carotinkonzentration.

Die Bestimmung der Milchsäure im Sauerfutter mittels Chromschwefelsäure behandelt O. Flieg[1]). Bei mäßiger Konzentration und Kochdauer wird Milchsäure durch Chromschwefelsäure fast quantitativ in Essigsäure übergeführt. Man oxydiert nach dem üblichen dreimaligen Destillieren des Sauerfutterextraktes nach G. Wiegner den Rückstand mit Chromschwefelsäure und bestimmt die so gebildete Essigsäure in einem vierten Destillat. Destillat 4 enthält im Mittel 41,09% der Milchsäure und 41,18% des nach der dritten Destillation zurückgebliebenen Essigsäurerestes (18,13% der Gesamtessigsäure) des Extraktes. — Modellversuche ergaben, daß der Gehalt an Essig- und Buttersäure im Sauerfutter ohne Einfluß auf die Milchsäurewerte ist. Flüchtige Alkohole, Aldehyde, Ketone usw., die bei der Oxydation zum Teil ebenfalls Essigsäure bilden, sind nach den drei der Oxydation vorausgegangenen Destillationen bereits aus dem Extrakt entfernt. Von den zurückbleibenden Begleitstoffen können nur diejenigen leichtoxydablen Stoffe noch stören, die bei der Oxydation Säure (mit Ausnahme von Kohlendioxyd) bilden. Die Gegenwart von Eiweißstoffen, Pepton und Aminosäuren im Sauerfutter beeinflußt die Milchsäurewerte nicht. Oxy- und Ketosäuren, Zucker, Zuckeralkohole usw., kurz alle Substanzen, die Hydroxyl- oder Ketokohlenstoff enthalten, bilden dagegen bei der Oxydation mit Chromsäure etwas Essigsäure, doch erwies sich der Gehalt an solchen Verbindungen sowohl bei gutem als auch bei schlechtem Sauerfutter als so gering, daß größere Fehler als 0,05% an vorgetäuschter Milchsäure kaum zu befürchten sind. — Die Methode dürfte den praktischen Erfordernissen für die Bewertung von Sauerfutterproben entsprechen.

Über den Uronsäuregehalt im stickstoffreien Extrakt von Futtermitteln führen G. A. Guanzon und W. M. Sandstrom[2]) folgendes aus: Der Ausdruck „übriger stickstoffreier Extrakt" bezeichnet nach G. S. Fraps[3]) den Teil des stickstoffreien Extrakts, der nach Abzug der Werte für Zucker, Stärke und Pentosane übrig bleibt; dieser Teil enthält die Uronsäuren, um deren Bestimmung es sich hier handelt. Von den zu untersuchenden Futtermitteln werden lufttrockene 300 *g*-Muster grob gemahlen und dann in einer Kugelmühle soweit zer-

[1]) Angew. Chem. **50**, 649 (1937). — [2]) Journ. of Agr. Res. **55**, 581 (1937). — [3]) Texas Agric. Expt. Station Bull Nr. **418**, 5 (1930).

kleinert, daß die Teile durch ein Sieb mit runden Öffnungen von 1 *mm* ∅ gehen. Darin wird die Uronsäure nach der Methode von A. D. Dickson, H. Otterson und K. P. Link[1]) bestimmt, nur wird das frei werdende Kohlendioxyd in zwei Spiralröhren in Serien aufgefangen und der Bariumhydroxydüberschuß in diesen Gefäßen titriert. Man muß etwa 20 Min. erhitzen, um die Temperatur des Reaktionsgemisches auf 100° C zu bringen; während dieser Zeit wird das aus etwa vorhandenen Carbonaten entwickelte Kohlendioxyd entfernt. Jetzt wird die Normallösung von Bariumhydroxyd in den Reaktionsverlauf eingeschaltet, was eine geringe Abänderung der Methode von Ernst Anderson[2]) bedeutet. F. W. Norris und C. E. Resch[3]) haben neuerdings bestätigt, daß die Uronsäurebestimmung durch Decarboxylierung eine quantitative ist. Für Roggen-, Weizen- und Kleiemuster, die große Mengen an Stärke und Zuckern enthalten, wird eine Korrektur (0,45% des Gewichts des Kohlehydrats) für das unter den Versuchsbedingungen entwickelte Kohlendioxyd angebracht. Die anwesenden Proteinmengen liefern unter den oben erwähnten Bedingungen keine meßbaren Mengen von Kohlendioxyd. Die Bestimmungen von Feuchtigkeit, Asche, Rohprotein, Pentosanen, Rohrzucker, reduzierenden Zuckern, Stärke und Ätherextrakt werden nach den offiziellen Methoden der Association of Official Agric. Chemists ausgeführt. Rohfaser bestimmt man nach der abgeänderten Methode von Kennedy[4]). Pentosen bestimmt man auch in einem Muster, das man zur Wägung als Rohfaser behandelt hat, und sowohl Pentosane als auch Rohproteine bestimmt man in einem fettfreien Muster, das 30 Min. lang mit kochender 0,02 n-Schwefelsäure extrahiert und dann nach Zusatz von so viel Natronlauge, daß die Säure neutralisiert ist und weiter eine Lösung von 0,02 n-Alkalinität entsteht, nochmals 15 Min. gekocht wird. Diese Werte sind wichtig zur Ermittelung des stickstoffreien Extrakts.

Eine Abänderung der Methode von Kennedy zur Bestimmung der Rohfaser in Futtermitteln gibt H. K. Nason[5]) an. 2 *g* der Probe extrahiert man 8 Stdn. lang mit Äther, kocht den fettfreien Rückstand am Rückflußkühler 30 Min. lang erst mit 200 *ccm* 1,25%iger Schwefelsäure, dann noch dreimal mit 200 *ccm* genau 3,25%iger Natronlauge, filtriert durch Leinwand, wäscht mit kochendem Wasser, mit 1,2%iger Schwefelsäure und wieder mit Wasser säurefrei. Dann führt man den Rückstand in einen frisch ausgeglühten tarierten Alundumfiltertiegel über, wäscht ihn mit Alkohol und Äther, trocknet bei 110° C zur Gewichtskonstanz, wägt, glüht und wägt zurück. Die Gewichtsdifferenz ergibt den Gehalt an Rohfaser.

Ein Verfahren zur Bestimmung des Bitterstoffs in blauen Lupinen teilen F. E. Nottbohm und Fr. Mayer[6]) mit: Man verwendet

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **52**, 775 (1930). — [2]) Journ. of Biol. Chem. **91**, 559 (1931). — [3]) Biochem. Journ. **29**, 1590 (1935). — [4]) Siehe R. C. Griffin: Technical Methods of analysis as employed in the laboratories of Arthur D. Little Inc. Cambridge Mass. (1921); siehe auch den folgenden Bericht. — [5]) Chemist-Analyst **26**, 83 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 3178 (1938). — [6]) Landw. Jahrb. **84**, 335 (1937).

mindestens 50 *g* Substanz, extrahiert und bearbeitet den Auszug im Autoklaven nach der von den Verfassern[1]) für gelbe Lupinen gegebenen Vorschrift. (Sollte nicht genügend Substanz vorliegen, so verzichtet man auf die gewichtsmäßige Feststellung des Chlorids und bestimmt wie bei Süßlupinen die Base als solche.) Der Auszug wird mit Tierkohle behandelt analog dem Verfahren für gelbe Lupinen und diese Behandlung wird unter Umständen öfters wiederholt; bis die Lösung wasserhell ist, wobei man aber den Filterbelag jedesmal gründlich mit heißem Wasser nachzuwaschen und den Waschwasserablauf mit Dragendorffs Reagens (Wismutjodidjodkalium) nachzuprüfen hat. Man versetzt dann die auf etwa 50 *ccm* eingeengte wasserklare Flüssigkeit mit 10 *g* Kochsalz, setzt in kleinen Anteilen nach und nach 10 *ccm* 50%ige Natronlauge so zu, daß jedesmal nur eine leichte Trübung entsteht, und schüttelt nun 7mal mit je 15 *ccm* Chloroform aus. Die vereinigten wasserklaren, gegebenenfalls nochmals filtrierten Chloroformauszüge werden auf etwa 25 *ccm* eingedampft, die Flüssigkeit wird in einen Scheidetrichter von etwa 50 *ccm* Inhalt gebracht und trockenes Salzsäuregas so lange eingeleitet, bis starke Salzsäurenebel aus dem Scheidetrichter entweichen. Dabei entsteht zunächst eine milchige Trübung, die sich bis zur Abscheidung eines obenaufschwimmenden schwachgelblichen, zähflüssigen Öles verstärkt. Man wartet, bis die Chloroformlösung wieder klar geworden ist, läßt sie ab und gewinnt aus ihr durch Abdampfen die darin noch gelöste geringe Bitterstoffmenge, die man dann mit der Hauptmenge vereinigt. Den Rückstand im Scheidetrichter bringt man dann möglichst vollständig in einen gewogenen, mit Glasstopfen verschließbaren Erlenmeyerkolben von 100 *ccm* Inhalt, indem man zuletzt durch Schütteln und Schwenken mit nicht mehr als zusammen 10 *ccm* absolutem Alkohol die Reste in den Kolben und die Trichterwände abspült, sodaß wenigstens der ölige Teil in Lösung gegangen ist. Dem Inhalt des Kolbens setzt man nun tropfenweise 30 *ccm* Aceton zu und fällt so das Oxylupanindichlorid $C_{15}H_{28}N_2O_3Cl_2$ in schneeweißen, stark glänzenden Blättchen von intensiv bitterem Geschmack. Man läßt einen Tag lang stehen, gießt die Mutterlauge vorsichtig von dem am Boden des Kolbens haftenden Krystallbelag ab, trocknet bei 70° C und wägt. Aus dem Gewicht des Chlorids, multipliziert mit dem Faktor 0,8, ergibt sich der Anteil an Alkaloid.

Über die Methodik zur Bestimmung des Stickstoff- und Eiweißgehaltes in der Pflanze berichten E. Rauterberg und E. Knippenberg[2]). Sie prüften zunächst die bisher üblichen Methoden und stellten dabei fest, daß diese Methoden nicht erlauben, neben dem organisch gebundenen Stickstoff auch quantitativ den Nitratstickstoff zu erfassen; die angewendeten Reduktionsmittel führten nicht zur völligen und verlustlosen Überführung der Nitrate in Ammoniak. Da außerdem der Gehalt an Reineiweiß eine wichtige Rolle bei Untersuchungen über den Eiweißgehalt spielt, die Resultate dieser Untersuchungen aber je nach Methode und Fällungsmittel starke Abweichungen zeigten, haben die

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **112**, 376 (1938). — [2]) Forschungsdienst **3**, 128 (1938).

Verfasser die Bestimmung des Stickstoffs in Einzelfraktionen zerlegt und bestimmen: Gesamtstickstoff, Reineiweißstickstoff, ausgefällt mit Trichloressigsäure, Nichteiweißstickstoff im Filtrat der Trichloressigsäurefällung, $\alpha$-Aminosäurestickstoff im Filtrat der Trichloressigsäurefällung, $\alpha$-Aminosäurestickstoff in der Gesamtsubstanz, die mit Pankreatin behandelt war, $\alpha$-Aminosäurestickstoff in den Reineiweißstoffen, die ebenfalls mit Pankreatin behandelt waren, unverdaulichen Eiweißstickstoff, der durch Pankreatin nicht in Lösung gebracht wurde, Ammoniakstickstoff und Nitratstickstoff. In mehreren Fällen wurde auch der Reineiweißgehalt nach F. Barnstein[1]) und der Gehalt an verdaulichem Eiweiß bestimmt. Selbstverständlich sind auch die Nichteiweißstoffe eingehend auf Nitrat, Ammoniak und $\alpha$-Aminosäuren zu untersuchen.

Über die Bestimmung des verdaulichen Rohproteins auf künstlichem Wege berichtet P. Schwarze[2]): 2 *g* fein gemahlenes Material werden mit 100 *ccm* Pepsin-Salzsäure (1 *g* Pepsin und 8 *ccm* Salzsäure/*l*) 24 Stdn. lang unter öfterem Umschütteln bei 37° C gehalten, dann mit gesättigter Sodalösung gegen Phenolphthalein neutralisiert und nach Zusatz von 25 *ccm* Pankreatin-Sodalösung (4 *g* Pankreatin und 10 *g* Soda/*l*) abermals 24 Stdn. lang bei 37° C gehalten. Man neutralisiert mit Salzsäure gegen Methylorange, gibt 20 *ccm* 50%ige Trichloressigsäure zu, läßt über Nacht im Eisschrank stehen und zentrifugiert. In der Lösung bestimmt man den Stickstoff nach Kjeldahl. Die erhaltenen Werte wurden an Tierversuchen (Ratten) nachkontrolliert.

Die Methoden zur Untersuchung eingesäuerter Futtermittel bespricht E. Szonntag[3]). Da das Verfahren von G. Wiegner[4]) keinen genügenden Anhaltspunkt für die Beurteilung des Silagefutters oder des Gärvorganges bildet, hat er ein Verfahren ausgearbeitet, bei dem auch die oft auftretende Ameisensäure berücksichtigt wird. Die Bestimmung der Estersäuren erfolgt durch Verseifen und Zurücktitrieren bzw. nachherige fraktionierte Destillation und Berechnung.

Eine Vereinfachung und Abkürzung der Destillationsmethode zur Bestimmung der Gesamt-Essig- und -Buttersäure im Sauerfutter teilt W. Lepper[5]) mit. Der Verfasser empfiehlt den Apparat von G. Wiegner[4]), will aber für Serienuntersuchungen eine größere Anzahl in einem Gestell nach W. Stollenwerk[6]) vereinigen und schlägt vor, Überleitungs- und Kühlrohr aus einem Stück fertigen zu lassen. Zur Ausführung werden stets 100 *g* des Sauerfutters mit Wasser zu 1 *l* aufgefüllt, 1 Stde. ausgeschüttelt; zum Ansäuern wird Schwefelsäure verwendet. Von drei besprochenen Methoden empfiehlt der Verfasser die Methode III: 200 *ccm* Sauerfutterextrakt und 5 *ccm* Schwefelsäure (1:1, nach Volumen hergestellt) werden durchgemischt und dann zuerst 100 *ccm*,

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **44**, 445 (1905). — [2]) Biedermanns Zentrbl. Agrik. Chem. Abt. B. Tierernährung **9**, 346 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 618 (1938). — [3]) Angew. Chem. **50**, 857 (1937); vgl. hierzu auch diese Ztschrft. **110**, 64 (1937). — [4]) Anleitung zum quantitat. agrik. chem. Praktikum (1926). — [5]) Landw. Vers. St. **128**, 127 (1937). — [6]) Forschungsdienst **1**, 80 (1936).

dann 50 *ccm* Flüssigkeit ohne Unterbrechung, aber unter Vorlagewechsel, abdestilliert. Versuche ergaben, daß diese Methode III ebenso genaue Ergebnisse liefert wie die Methoden I und II, aber in weniger als der Hälfte der Zeit und mit geringerem Arbeitsaufwand.

Die Beurteilung der Fleisch- und Tiermehle hinsichtlich ihres Gehaltes an Knochenbestandteilen bespricht E. Vahlkampf[1]). Mit Hilfe des Phosphatgehaltes ist eine sichere Beurteilung von Fleisch- und Tiermehl hinsichtlich ihres Gehaltes an Knochenteilen nicht möglich, weshalb der Verfasser folgendes neue, auf der Gröningschen Probe fußende Verfahren vorschlägt: 10 *g* Tiermehl werden in einem Spitzglas langsam, aber ausgiebig mit 50 *ccm* Tetrachlorkohlenstoff umgerührt, damit sämtliche Knochenstückchen zu Boden sinken. Nach Absitzenlassen wird die Schwimmschicht abgegossen und der Bodensatz getrocknet und gewogen. — Der Gehalt an Knochenbestandteilen im Fleischfuttermehl und Fleischmehl soll 15% nicht übersteigen.

Zur Untersuchung der Mineralbestandteile von Futtermitteln äußert sich T. Wijkström[2]) wie folgt: Zur Bestimmung des Trockenstoffgehaltes wird für Heu und Gras eine Trocknungsdauer von 30 Min. bei 140° C, für Ölkuchen usw. eine Trocknungsdauer von 40 Min. empfohlen. Bei der Kieselsäurebestimmung genügt in der Regel bloße Veraschung nicht, sondern es muß mit Fluorwasserstoff und Schwefelsäure eingedampft werden. Eisen- und Aluminiumoxyd werden zweckmäßig als Phosphate aus der kieselsäurefreien Lösung bei einem $p_H$-Wert von etwa 5 gefällt und die Phosphate auf dem Filter mit 0,5 n-Natronlauge digeriert, wobei Natriumaluminat in Lösung geht, EisenIII-hydroxyd auf dem Filter verbleibt und mit warmer 2 n-Salzsäure gelöst wird. Die Abscheidung von Mangan ist wesentlich für eine genaue Bestimmung von Calcium und Magnesium, dagegen ist eine Entfernung von Sulfat-Ionen vor der Kaliumbestimmung nicht erforderlich. Die Perchlorat- und die Platinmethode sind gleichwertig. Verluste an Chlor-Ionen lassen sich durch Zugabe von Basen vor der Veraschung vermeiden, Sulfat-Ionen werden am besten in der Ausgangssubstanz ohne Veraschung bestimmt. Bei der Phosphatbestimmung ist ein Unterschied zwischen der üblichen Naßmethode und der Bestimmung nach Veraschung im elektrischen Ofen bei niedriger Temperatur nicht zu bemerken. Die Stickstoffbestimmung erfolgt am besten nach Kjeldahl. Bei genaueren Analysen ist auf Verwendung aschenarmer Filtrierpapiere zu achten. K. Fresenius.

## 3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

**R. Fresenius. W. Dehio.**

**Literatur.** K. H. Bauer, Maßanalytische Methoden des deutschen Arzneibuches 6. 40 Seiten. Verlag von Theodor Steinkopff. Dresden und Leipzig 1939. Preis kart. RM. 2.—.

[1]) Ztschrft. f. Fleisch- und Milchhyg. **47**, 28, 55, 73 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1586 (1937). — [2]) Medd. Centralanst. Försöksväs. Nr. 56 (1935); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 311 (1937).

In der Sammlung „Die Lehrapotheke" ist die vorliegende Schrift als zweiter Band erschienen. Die Sammlung will den Lehrapothekern und den angehenden Pharmazeuten ein gutes und preiswertes Rüstzeug für die Ausbildung von Praktikanten zur Verfügung stellen. Entsprechend dem Grundsatz der Sammlung, eine leicht verständliche einfache Darstellung zu geben und den Preis der einzelnen Bände niedrig zu halten, ist auch im vorliegenden Fall verfahren worden. Die Kenntnis der chemischen Grundbegriffe wird vorausgesetzt. Erläuterungen werden nur dann gegeben, wenn sie unbedingt erforderlich sind. Die Bestimmung der Alkaloide und der Kennzahlen von Fetten und Ölen, sowie von ätherischen Ölen sind herausgelassen worden, da sie in besonderen Kapiteln behandelt werden sollen. Es finden sich also hier einerseits Titrationen mit Silbernitrat und die maßanalytische Bestimmung von Quecksilber mit Übungsbeispielen, andererseits Bestimmungen von Eisen, Arsen und Antimon, oxydimetrische Bestimmungen und schließlich acidimetrische und alkalimetrische Methoden. Das Schlußkapitel ist der Trichloressigsäure und der Milchsäure gewidmet. Für den vorliegenden Zweck kann das Büchlein bestens empfohlen werden. R. Fresenius.

**Zur Bestimmung von Ecgonin und seinen Derivaten, die sich auch zur Herstellung von Cocain eignen, in den Mutterlaugen der Cocainfabrikation** gibt A. Torricelli[1]) einen Arbeitsgang an. Zuerst verseift man die Alkaloide durch Kochen eines gemessenen Teils der Mutterlauge mit etwa 10% Salzsäure. Die Lösung kühlt man ab und schüttelt sie mit Äther aus, um die freigewordenen Säuren zu entfernen, die man dann getrennt bestimmen kann. Die ausgeätherte Lösung filtriert man und bringt sie anf dem Wasserbad zur Trockne, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und bestimmt in einem aliquoten Teil der erhaltenen Lösung das Ecgonin. Dazu soll die Lösung nicht mehr als 10—50 *mg* Ecgoninchlorhydrat enthalten. Zuerst versetzt man die Lösung tropfenweise mit einer 5%igen Lösung von Natriumcarbonat, um die Schwermetalle (Mangan) auszufällen, filtriert dann in ein Zentrifugierglas, zentrifugiert und führt die Lösung in ein anderes Zentrifugierglas von 30 *ccm* über, in dem man sie auf dem Wasserbad zur Trockne eindampft. Zum Rückstand gibt man 0,75 *ccm* einer 30%igen Lösung von Natriumjodid und 2,5 *ccm* einer 2%igen Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure hinzu, wobei sofort das Jodplatinat des Ecgonins ausfällt. Dann setzt man 25 *ccm* Eisessig hinzu, läßt die Mischung 1 Stde. stehen und zentrifugiert. Den Niederschlag wäscht man zweimal mit je 2,5 *ccm* 90%iger Essigsäure und trocknet ihn zuletzt im Zentrifugierglas bei 100°. Das Gewicht, multipliziert mit dem Faktor 0,42, ergibt den Gehalt an Ecgonin in der in Arbeit genommenen Lösung. Das Jodplatinat des Ecgonins bildet schwarze Würfel oder Prismen; es schmilzt bei 227° und zersetzt sich bei 240°. In wäßriger Lösung wird es gespalten, löst sich aber unzersetzt in heißem absoluten Alkohol, aus welchem es sich auch umkrystallisieren läßt. In kaltem absoluten Alkohol und in kaltem Eisessig ist es fast unlöslich. Seine

[1]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **29**, 48 (1938).

Zusammensetzung entspricht der Formel $(C_9H_{15}O_3N.HJ)_2PtJ_4$, wie durch die Analyse festgestellt worden ist. W. Dehio.

## 4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

**W. Dehio.**

**Zur Nephelometrie der Amylase.** Bei nephelometrischen Untersuchungen von pflanzlichen und tierischen Amylasen, sowie bei der Untersuchung des Einflusses von Cholesterin auf die Kinetik der Spaltung des Substrates durch Amylasen hat I. A. Remesow[1]) festgestellt, daß Glykogen als Substrat ungeeignet ist. Dagegen erwies sich Reisstärke als sehr geeignet für diese Zwecke. Aus ihr wurde unter Druck von 2 Atm. ein Hydrosol hergestellt. Ein solches Hydrosol folgt bei Konzentrationen bis 1% Stärke im Dispersionsmittel bei Verdünnungen genau der Regel von H. Kleinmann[2]) und dem Gesetz von Beer. Wird die genannte Konzentration überschritten, so muß man eine entsprechende Korrektur vornehmen. Kontrollversuche mit der Amylase des Speichels auf Substrate aus Stärke und Glykogen beweisen die Brauchbarkeit der Methode. Weiter ist aus den Versuchen zu ersehen, daß die Spaltungskinetik des Stärkesubstrates monomolar verläuft, wobei im Vergleich zum Glykogen die Amylase des Speichels bei gleicher Konzentration die Stärke in höherem Maß spaltet. W. Dehio.

**Als Methodik zur Untersuchung von Peptisierungsprozessen bei der Proteolyse von Eiweiß** hat I. P. Stepanowitsch[3]) die der tiefgreifenden enzymatischen Proteolyse vorhergehende Peptisierung am Gelatinierungsgrad von mit Papain vorbehandeltem Kollagen des hypodermalen Anteils von Kaninchenfellen gemessen. Diese Methodik liefert im Vergleich zur Titration nach Sørensen Werte, die den Einfluß von Enzymaktivatoren, wie Schwefelwasserstoff, und von Enzymparalysatoren, wie Jodessigsäure, bedeutend klarer erkennen lassen.

W. Dehio.

---

[1]) Arch. Sci. biol. (russ.) **37**, 425 (1935); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4109 (1937). — [2]) Biochem. Ztschrft. **99**, 115 (1919). — [3]) Biochim. (russ.) **1**, 699 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3908 (1937).